PAMIĘTNIK

VII. ZJAZDU

LEKARZY i PRZYRODNIKÓW POLSKICH.

CZĘŚĆ PRZYRODNICZA.

POD REDAKCYĄ

Dra Władysława Bylickiego

z udziałem referentów sekcyjnych:

Profesora Dra Emila Dunikowskiego, Profesora Dra Oskara Fabiana, Profesora Maryana Łomnickiego i Profesora Bronisława Pawlewskiego.

WE LWOWIE.

NAKŁADEM VII. ZJAZDU LEKARZY i PRZYRODNIKÓW POLSKICH.

I. Związkowa drukarnia we Lwowie, ulica Lindego l. 4.

1897.

PAMIĘTNIK

VII. ZJAZDU

LEKARZY i PRZYRODNIKÓW POLSKICH.

CZĘŚĆ PRZYRODNICZA.

POD REDAKCYĄ

DRA WŁADYSŁAWA BYLICKIEGO

z udziałem referentów sekcyjnych:

Profesora Dra Emila Dunikowskiego, Profesora Dra Oskara Fabiana, Profesora Maryana Łomnickiego i Profesora Bronisława Pawlewskiego.

WE LWOWIE.
NAKŁADEM VII. ZJAZDU LEKARZY i PRZYRODNIKÓW POLSKICH.
I. Związkowa drukarnia we Lwowie, ulica Lindego l. 4.
1897.

PRZEDMOWA.

Jeżeli już wydanie pierwszego tomu Pamiętnika VII. Zjazdu lekarzy i przyrodników polskich uległo znacznemu opóźnieniu, to cóż dopiero pomyślą jego Członkowie o jeszcze większej zwłoce w wydaniu tomu drugiego, obejmującego część przyrodniczą. Redakcya Pamiętnika musi wszelako na swoje usprawiedliwienie podnieść tę okoliczność, że mimo usilnych starań, nie zdołała od autorów poszczególnych rozpraw uzyskać rękopisów, chociaż w ogłaszanych przed zjazdem okólnikach proszono o doręczenie gospodarzom sekcyj gotowych do druku rozpraw, czytanych na posiedzeniach zjazdu.

Wydział Towarzystwa Przyrodników polskich im. Kopernika miał, jak się okazało, płonną nadzieję, że umieszczając rozprawy działu przyrodniczego w swoim organie „Kosmos“, przyspieszy ich publikacyą. Doznał on nader przykrego zawodu. Jedni bowiem autorowie opóźnili się z nadesłaniem swych rozpraw, a inni dotąd tego nie uczynili.

Mamy nadzieję, że Członkowie zjazdu wyjaśnienie to przyjąć zechcą do łaskawej wiadomości i że wszyscy ci, co w najbliższym, w Poznaniu odbyć się mającym zjeździe, wezmą udział, zechcą to mieć na uwadze i istotnie z gotowymi do druku rękopismami na zjazd przybędą.

Lwów, w grudniu 1896.

Wydział gospodarczy VII. Zjazdu lekarzy i przyrodników polskich

i Redakcya Pamiętnika.

Prace

przedłożone na posiedzeniach sekcyi matematyczno-fizycznej VII. Zjazdu lekarzy i przyrodników polskich we Lwowie.

Kilka słów o literaturze matematycznej polskiej

w ciągu dwudziestolecia 1873—1892.

Napisał

S. Dikstein.

Z notat bibliograficznych odnoszących się do lektury matematycznej polskiej w dwudziestoleciu 1873—1892 dają się wysnuć niektóre uwagi o naszej produkcyi umysłowej z dziedziny matematyki odbytej i stosowanej w wymienionym okresie czasu. Uwagi te pozwolę sobie streścić w poniższym krótkim zarysie.

Na rozwój naszego piśmiennictwa naukowego z dziedziny matematyki w ostatniem dwudziestoleciu wpłynęły najpoważniej założenie Towarzystwa nauk ścisłych w Paryżu, poprzedzające o lat trzy początek uważanego okresu oraz otwarcie Akademii Umiejętności w Krakowie, przypadające na samym początku dwudziestolecia. Pierwsza z tych instytucyj na obcej wprawdzie ziemi lecz w jednem z ognisk nauki europejskiej, dzięki szlachetnej i nacechowanej wysokiem zrozumieniem naszych potrzeb umysłowych ofiarności Jana Działyńskiego, dźwignięta i utrzymywana, skupiła poważną liczbę pracowników, którzy za pomocą specyalnego organu starali się podnieść i rozwinąć słaby dotąd ruch naukowy w kraju. W XII tomach Pamiętnika Towarzystwa nauk „ścisłych" ogłosili ci pracownicy kilkadziesiąt rozpraw w znacznej części oryginalnych różnych gałęzi matematyki czystej i stosowanej. Niezależnie od tego samego niezapomnianego krzewiciela nauk ścisłych, wydano poważne dzieła klasyczne z dziedziny tak elementarnej, jak i wyższej: Folkierskiego Rachunek różniczkowy i całkowy, A. Sągajłły Algebrę, Niewęgłowskiego Arytmetykę, Geometryę, Trygonometryę, Al-

gebrę i Mechanikę, Gosiewskiego Mechanikę cząstkową, Klugera i Kochanowskiego Hydraulikę, Klugera Wytrzymałość materyałów, Zajączkowskiego Równanie różniczkowe, Baranowskiego Wyznaczniki, E. Sągajłły Geometrye wykreślną — stanowczo poważny poczet książek, które przyczyniły się w wysokim stopniu do rozpowszechnienia wiedzy matematycznej w kraju. Dzieła te wraz z pomieszczonemi w tomach Pamiętnika wypracowaniami tworzą ważną pozycyę w bilansie naszej produkcyi umysłowej, stanowiąc piękną spuściznę po Towarzystwie nauk ścisłych, którego działalność przyszły historyk wiedzy naszej bez wątpienia należycie oceni.

Wydawnictwa Wydziału matematycznego Akademii od chwili jej założenia stanowią najobfitsze źródło prac naukowych polskich z dziedziny matematyczno-fizycznej. Zbiór prac w pismach Akademii ogłoszonych obejmuje liczebnie prawie trzecią część całkowitej produkcyi, jaką tu się zajmujemy; pod względem zaś treści cechuje się dość znaczną różnorodnością z przewagą wszakże treści czysto fizycznej, która w ogóle jest przeważającą w naszej literaturze ścisłej.

W roku 1882 dzięki staranności Maryana Baranieckiego, za pomocą stałej kasy imienia Mianowskiego, rozpoczęto w Warszawie wydawnictwo biblioteki matematyczno-fizycznej, która przeszła następnie pod kierunek Aleksandra Czajewicza. Wydawnictwo to z założenia swojego dydaktyczno-naukowe, mające głównie na celu dostarczenie literaturze naszej dobrych podręczników z różnych działów nauki elementarnej, średniej i wyższej przysporzyło już piśmiennictwu cały srereg książek a mianowicie Arytmetykę Baranieckiego, Przecięcia stożkowe tegoż, Rozwiązywanie równań liczebnych Sochockiego, Geometrye analityczną Zajączkowskiego, Mechanikę Frankego, Kosmografią Jędrzejowicza, Fizykę Witkowskiego, Trygonometryę Czajewicza, Wiadomości początkowe z Fizyki Kramsztyka, Wiadomości początkowe z geografii fizycznej Witkowskiego, Naukę rachunków Berkmanna.

W roku 1888 rozpoczęto w Warszawie wydawnictwo „Prac matematyczno-fizycznych“ których wyszło do tej chwili tomów 5, w okresie zaś sprawozdawczym tomów 3. Każdy tom przynosi kilkanaście rozpraw przeważnie oryginalnych, prócz tego zawiera dokładne sprawozdanie roczne z piśmiennictwa nauko-

wego polskiego, z dziedziny matematyki mechaniki, fizyki, astronomii, chemii teoretycznej i historyi wiedzy ścisłej. Sprawozdania te w zakresie nauk matematycznych i fizycznych stanowią ciąg dalszy czterotomowego wydawnictwa p. t. Sprawozdania z piśmiennictwa naukowego polskiego w dziedzinie nauk matematycznych i przyrodniczych obejmującego lata 1882—1885 Niezależnie od tego Redakcya prac matematyczno-fizycznych“ wydała oddzielnie Wstęp do fizyki teoretycznej Natansona; Kanony logarytmów Wrońskiego, Pojęcia i metody Diksteina i t. p.

Należy tu wspomnieć jeszcze o dziełach matematycznych, wydanych w ciągu okresu sprawozdawczego już to przez nakładców prywatnych już to staraniem towarzystw lub osób pojedyńczych. Należą tu: Zasady Algebry wyższej Zajączkowskiego Fizyka Daniella w przekładzie Boguskiego, Elektryczność magnetyczna Thompsona także w przekładzie Boguskiego, Zarys mechaniki analitycznej Fabiana, rozmaite podręczniki wydane w Galicyi i inne, których wyliczać tu nie będę.

Rozprawy i artykuły matematyczne i fizyczne napotykamy także w „Kosmosie“, organie Towarzystwa przyrodników polskich, w sprawozdaniach gimnazyów i szkół realnych w Galicyi, w „Przeglądzie technicznym warszawskim“, w „Czasopiśmie technicznem“, w „Muzeum“, organie towarzystwa nauczycieli szkół wyższych, Artykuły wreszcie popularne i dydaktyczne, napotykamy także w różnych czasopismach, poświęconych popularyzowaniu wiedzy lub ogólnych.

Nasza literatura matematyczna w porównaniu z literaturą innych narodów ucywilizowanych jest dotąd tak liczbowo jak i jakościowo ubogą; niekorzystny ten stosunek przedstawiłby się nieco lepiej, gdyby uwzględnić prace przez uczonych naszych w obcych ogłoszone językach, a które do literatury polskiej nie weszły. Mimo to, prócz dziedziny fizycznej, która jak to już wspomniano, tak ilościowo w ogóle i stosunkowo najwięcej oryginalnych badań obejmuje i inne gałęzie nauki są uprawiane bardzo umiarkowanie, a niektóre z nich jak to powiemy niżej, żadnej polskiej pracy nie wykazują. Wciąż jeszcze posiadamy niewielką liczbę pracowników; nauka zyska nie wielu więc adeptów.

W całym okresie sprawozdawczym naliczyliśmy (wliczając w to i autorów prac dydaktycznych, sprawozdawczych i popularnych) autorów 136, którzy ogłosili prac 537; z tych do właściwej

bibliografii matematycznej należy tylko prac 450. Z tej liczby przypada 13 na pisarzy, z których każdy w okresie sprawozdawczym ogłosił prac 10 lub wyżej, a którzy ogłosili razem prac 190; pozostali w liczbie 123 ogłosili razem prac 260.

Skutkiem małej liczby pracowników w ogóle, ilość pracowników w poszczególnych działach jest oczywiście bardzo ograniczoną, tak że często na dany dział jeden przypada pracownik. Ta okoliczność nie sprzyja rozwojowi wiedzy, którego kardynalnym warunkiem jest współdziałanie i krytyka wzajemna. Jakkolwiek pewne prace polskich uczonych pozyskały uznanie w nauce ogólnej, większość ich wszakże do literatury ogólnej nie wpływa. To też uznać należy pożyteczność Buletynu międzynarodowego wydawanego przez Akademią krakowską, w którym podawane są streszczenia po niemiecku lub po francusku prac przedstawionych Akademii, a za pomocą którego wiadomość o pracach przenika do świata naukowego za granicą. Referaty o pracach polskich z dziedziny matematyki właściwej podawane są corocznie od lat 20 do wychodzącego w Berlinie „Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik“ z Fizyki do „Fortschritte der Physik.

Przechodząc do statystyki szczegółowej prac ogłoszonych w ciągu omawianego dwudziestolecia przedstawiam naprzód całą produkcyą ilościowo w następującej tablicy:

Rok	1873	prac	7	Rok	1878	prac	6
„	1874	„	21	„	1879	„	9
„	1875	„	9	„	1880	„	10
„	1876	„	12	„	1881	„	5
„	1877	„	14	„	1881	„	42
Razem	1873—1877	„	63	Razem	1878—1882		73
Rok	1883	prac	33	Rok	1888	prac	32
„	1884	„	49	„	1889	„	33
„	1885	„	21	„	1890	„	42
„	1886	„	26	„	1891	„	28
„	1887	„	29	„	1892	„	30
Razem	1883—1887		158	Razem	1888—1892		165

Razem w całym okresie sprawozdawczym prac 459. Każde następne pięciolecie wykazuje wzrost stopniowy, ostatnie zaś liczbę prac największą.

Przechodząc do zestawienia prac według treści, objaśniam, że zestawienie to uskuteczniłem według klasyfikacyi nauk matematycznych, uchwalonej przez kongres bibliografii matematycznej, który obradował w Paryżu w r. 1879; nauki matematyczne są tu podzielone na 23 klas, oznaczone literami alfabetu łacińskiego od A do X; klasy od A do J włącznie obejmują analizę, klasy od K. do Q włącznie geometryę, klasy od R do U włącznie mechanikę, fizykę i astronomię, klasa V filozofię i historyę matematyki, klasa X rachunki graficzne, tablice, narzędzia, modele i t. d. Zestawienie według treści prac polskich w okresie sprawozdawczym przedstawia następująca tablica:

A — J		K — Q		R — U		V	X
A	17	K	36	R	31	45	13
B	27	L	11	S	40		
C	16	M	11	T	106		
D	24	N	1	U	18		
E	—	O	1		195		
F	1	P	—				
G	1	Q	2				
H	19		62				
I	22						
J	17						
	144						

Razem 144+62+195+45+13=459.

W dziale analizy najobfitszą jest klasa obejmująca wyznaczniki, eliminacyą, podstawienia i funkcye symetryczne, potem idzie teorya funkcyi i rozwinięcia; prace z zakresu arytmetyki (głównie elementarnej), algebra elementarna, rachunek prawdopodobieństwa, równania różniczkowe. Po jednej pracy ogłoszono z teoryi funkcyi i całek eliptycznych oraz teoryi funkcyi abelowych i fuchsowych a żadnej nie ogłoszono z teoryi funkcyi gamma i całek Eulerowych.

W geometryi przeważają prace z zakresu geometryi elementarnej, potem rozprawy z teoryi krzywych i powierzchni. Możemy tu powiedzieć ogólnie, że wyższe dziedziny geometryi są u nas w zaniedbaniu i piękna ta nauka mało bardzo ma przedstawicieli. Podniesienie poziomu geometryi w szkole i w li-

teraturze naszej i zachęcenie do pracy nad nią młodych pracowników uważamy za ważną potrzebę.

W dziale trzecim R—U przeważają prace z dziedziny fizyki właściwej, potem idzie fizyka matematyczna właściwa, termodynamika, mechanika, wreszcie astronomia. Ta ostatnia nauka przy 18 pracach, do których zaliczyłem niektóre rozprawy mogące być odniesionymi do działu fizyki matematycznej lub mechaniki, przedstawia się nadzwyczaj ubogo i oprócz większego dzieła Kowalczyka o sposobach wyznaczenia biegu ciał niebieskich będącego właściwie podręcznikiem — nie wykazuje ani prac większych ani badań oryginalnych donioślejszego znaczenia. Ten słaby rozwój literatury astronomicznej w którego przyczyny wchodzić nie będę, domaga się energicznych środków zaradczych, które dbałe o dobro wiedzy instytucye naukowe obmyśleć powinny i obmyśleć muszą.

Dział filozofii i historyi przedstawia dość pokaźną liczbę prac, z których najpoważniejsze są monografia Frankego i Brożk, i prace historyczne Birkenmajera.

Tak się przedstawia ogólnie literatura nasza w ostatniem dwudziestoleciu w podziale na klasy. Uwzględniając podział bardziej szczegółowy na sekcye i działy, możnaby skonstatować brak zupełny w naszej literaturze prac odnoszących się do bardzo wielu kwestyi analizy i geometryi. W wielu działach nauki brak jeszcze podręczników elementarnych; dość tu wymienić teoryę liczba rachunek prawdopodobieństwa, teoryą krzywych rzędu 3-go, 4-go teoryą powierzchni i t. d. Podręczniki z innych gałęzi nauki dawniej ogłoszone są już albo wyczerpane albo też wymagają nowego opracowania zgodnie z dzisiejszym stanem wiedzy. Dla profesorów, dla przyjaciół wiedzy matematycznej przedstawia się piękne pole pracy ku wzbogaceniu literatury dziełami niezbędnej potrzeby; dla usiłowań zbiorowych wdzięczne i ważne zadanie. Starsi i młodsi pracownicy na niwie matematycznej przejęci miłością dla nauki czystej i przeświadczeni o jej doniosłem znaczeniu cywilizacyjnem, winni dołożyć starań, aby przeszczepić na grunt nasz wyniki powszechnej pracy naukowej, i do samodzielnych pobudzać badań. Systematyczna, świadoma swego celu organizacya pracy naukowej, zdążającej do najwyższych zagadnień, pobudzająca do działalności możliwie największą liczbę jednostek, ożywiona i ożywiająca wymiana poglądów,

oto warunki, bez których nasze życie naukowe nie podniesie się na poziom wyższy. W pewnej mierze już dziś warunkom zadość uczynić możemy i winniśmy.

Dokładniejsze wyobrażenie o cechach naszej pracy naukowej i umysłowości dałaby bezwątpienia charakterystyka ważniejszych badań oryginalnych, jakie ogłoszono u nas w ubiegłym dwudziestoleciu. Z żalem odmówić sobie muszę przedstawienia szanownym Panom tej charakterystyki, która może stanowić przedmiot oddzielnego studyum, przekraczającego zamiar mój obecny. Być może jednak, że i te uwagi, które pozwoliłem sobie przedstawić, nie będą zupełnie pozbawione interesu.

Na zakończenie jeszcze słówko. Największa ilość prac naukowych w ubiegłem dwudziestoleciu ogłoszona została w Krakowie, następnie w Warszawie i w Paryżu. Potem idzie Lwów a za nim inne miasta galicyjskie z mniejszą liczbą druków. Ostatnie miejsce zajmuje Poznańskie, gdzie na cały ten okres jeżeli odwrócimy uwagę od wydawnictw Biblioteki kurnickiej, do których należą Pamiętniki Towarzystwa nauk ścisłych i dzieła matematyczne staraniem Działyńskiego wydane — przypada jedna rozprawka treści historyczno-matematycznej w Pamiętniku Towarzystwa Przyjaciół nauk. Zupełnie tak samo rzecz się przedstawia, jeżeli weźmiemy pod uwagę miejsce zamieszkania lub stałą działalność autorów. Poznańskie nie wykazuje wcale lub prawie wcale prac z dziedziny matematyki. Zupełny zanik literatury matematycznej polskiej w dzielnicy, która wydała Śniadeckich, Wrońskich, Libeltów prawdziwym przejmuje nas smutkiem i dlatego zapewne podzielicie szanowni panowie wraz ze mną gorące życzenie, aby ten objaw ujemny był tylko przejściowym.

O liczbach e i π

napisał

S. Dikstein.

Z pomiędzy zdobyczy wiedzy matematycznej ostatniej doby jedną z najbardziej interesujących jest rozstrzygnięcie sławnego pytania o naturze liczb e i π, mających jak wiadomo znaczenie pierwszorzędne w wielu zagadnieniach teoretycznych i w zastosowaniach matematyki. Historya obu liczb sama przez się jest niezmiernie ciekawą i wiąże się niemal z historyą rozwoju całej analizy; dzieje zaś drugiej z nich związane są z jednem z najstarożytniejszych zagadnień geometrycznych, z tak zwaną kwadraturą koła. Nie może być zadaniem niniejszego referatu przedstawienie tej obszernej historyi; pragnący bliżej ją poznać mogą zwrócić się do prac specyalnie temu przedmiotowi poświęconych, z których wydana w roku zaprzeszłym przez F. Rudio przedstawia w jasnym i zajmującym wykładzie kolejny przebieg odnośnych badań [1]). Przedmiotem tej krótkiej notatki jest przedstawienie najświeższych, bo datę zeszłoroczną noszących badań, które pytaniu naszemu dały rozwiązanie tak proste, że kwestya przestępność liczb e i π będzie mogła już być traktowaną i w elementarnych podręcznikach analizy.

Aby tę ostatnią fazę rozwoju lepiej uwydatnić i scharakteryzować pozwolę sobie rzecz tę poprzedzić kilkoma uwagami natury ogólnej.

Przedewszystkiem przypominam jaka jest różnica zasadnicza pomiędzy liczbami algebraicznemi i przestępnemi. Liczba alge-

[1]) Archimedes, Huygens, Lambert, Legendre, Vier Abhandlungen über die Kreismessung... mit einer Uebersicht über die Geschichte des Problemes von der Quadratur des Zirkels etc. Lipsk, 1892.

braiczna jest zawsze pierwiastkiem równania algebraicznego stopnia skończonego o współczynnikach wymiernych; liczba przestępna żadnemu takiemu równaniu nie czynni zadość. Liczby algebraiczne obejmują w sobie liczby wymierne oraz liczby niewymierne wszelkich rzędów. Arytmetycznie tak liczby niewymierne jak i przestępne wyrażają się za pomocą ułamków dziesiętnych nieskończonych i nieperyodycznych i ta właściwie okoliczność była powodem, że odsłonięcie właściwej istoty liczb przestępnych nie było łatwem. W pierwszych badaniach nad liczbami e i π dochodzono przedewszystkiem ich niewymierności. Jako ważny punkt zwrotny poczytać należy przedewszystkiem stwierdzenie samego istnienia liczb przestępnych, tj. dowód że istnieją liczby nie czyniące zadość żadnemu równaniu algebraicznemu, o jakiem wyżej mowa. Rozstrzygnięcie tego ważnego pytania zawdzięczamy Liouville'owi [1]). Opierając się na pewnych prostych twierdzeniach ułamków ciągłych, znalazł on warunek konieczny, jakiemu czynić winny zadość pierwiastki równań algebraicznych nieprzywiedlnych i pokazał następnie, że można utworzyć ułamki ciągłe, nie spełniające tego warunku. W nowszych czasach G. Cantor dał inny piękny dowód istnienia liczb przestępnych [2]). Wywód ten polega na tem, że jeżeli wyobrazimy sobie ogół liczb czyniących zadość równaniu algebraicznemu

$$a_0 \omega^n + a_1 \omega^{n-1} + \ldots + a_n = 0$$

o współczynnikach wymiernych, to wszystkie te liczby dadzą się uporządkować w szereg nieskończony odliczalny, t. j. tak, że będzie można napisać liczbę pierwszą, następnie drugą, potem trzecią i t. d., żadnej liczby nie opuszczając. W przedziale wszakże między każdemi dwiema liczbami, pomyśleć się oczywiście dadzą liczby w nim zawarte, równaniom algebraicznym zadość nie czyniące, a więc przestępne.

To ogólne twierdzenie o istnieniu liczb przestępnych nie odrazu wszakże doprowadziło do rozstrzygnięcia zadania specyalnego o naturze liczb e i π. Liouville'owi udało się dowieść tylko, że ani e ani e^2 nie czynią zadość równaniu stopnia dru-

---

1) Sur des classes très étendues de quantités dont le valeur n'est algébrique ou même réductible à des irrationelles algébriqnes. Journal. Liouvelle'e. XXVI. (1851).

2) Journal f. reine und angewandte Mathemathik T. LXXII.

giego. Dowód ten w treści jest następujący. Z szeregu na e^x wyrażonego pod postacią

$$e^x = 1 + \frac{x}{1} + \frac{x^2}{1 \cdot 2} + \ldots + \frac{x^m}{1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots m} + \frac{x^m}{1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots m} \frac{\Theta x}{m+1-x}$$

$$\Theta < 1$$

oznaczamy e dla $x = 1$ i e^{-1} dla $x = -1$ i podstawiamy te wartości w równanie

$$a e + c e^{-1} = b$$

równoważne przypuszczalnemu równaniu stopnia drugiego

$$a e^2 - b e + c = 0$$

i dochodzimy po łatwem przekształceniu do związku:

$$a \frac{\Theta}{m} + c \cdot (-1)^{n+1} \frac{\Theta'}{m+2} = N$$

$$\Theta < 1, \; \Theta' < 1$$

w którem N dla wszelkich wartości n jest liczbą całkowitą, gdy tymczasem strona pierwsza dla dostatecznie wielkiej wartości n jest od jedności mniejszą, co stwierdza, że równanie stopnia drugiego jest niemożliwe. W zupełnie ten sam sposób dowodzi się niemożliwości równania

$$a e^2 + c e^{-2} = b,$$

które doprowadza do związku

$$a \cdot 2^{\alpha m} \frac{2\Theta}{m-1} + c \cdot 2^{\alpha n} \cdot (-1)^{m+1} \frac{2\Theta'}{m+2} = N,$$

w którem strona druga jest zawsze liczbą całkowitą, pierwsza zaś dla dostatecznie wielkiej wartości n staje się mniejszą od jedności, co stwierdza właśnie, że e^2 nie może być pierwiastkiem stopnia drugiego.

Tu odrazu nasuwa się myśl pójścia tą drogą dalej. Jeżeli w równanie stopnia n^{go}

$$a_0 + a_1 e + a_2 e^2 + \ldots + a_n e^n = 0$$

podstawimy wartość potęg $e, e^2 \ldots e^n$, dojdziemy analogicznie do związku postaci:

$$\frac{\Theta_1}{m} + 2^m \frac{\Theta_2}{m-1} + 3^m \frac{\Theta_3}{m-2} + \ldots + n^m \frac{\Theta^n}{m+1-n} = N$$

$$(\Theta_1 < 1, \Theta_2 < 1, \ldots \Theta_n < 1),$$

gdzie strona druga dla wszelkich wartości całkowitych m pozostaje całkowitą, i gdyby udało się dowieść, że pierwsza staje się dla dostatecznie wielkich wartości m ułamkiem, mielibyśmy stwierdzenie, że liczba e nie czyni zadość powyższemu równaniu

algebraicznemu, t. j. dowód przestępności liczby e. Otóż uzasadnienie tej własności strony pierwszej nie jest bezpośrednio łatwem i dlatego to uogólnienie sposobu Liouville'a, w zasadzie tak proste i naturalne, nie mogło być przeprowadzonem.

Hermite który przed dwoma dziesiątkami lat na nowo podniósł tę kwestyę w sławnej rozprawie o funkcyi wykładniczej [1], dochodzi do ostatecznego rezultatu, stwierdzającego niemożliwość powyższego równania algebraicznego, lecz na drodze odmiennej i za pomocą skomplikowanych rozumowań, wymagających głębszych wiadomości z dziedziny wyższej analizy. Mimo to pozostanie niespożytą zasługą Hermite'a, że pierwszy dał ścisłe i stanowcze rozwiązanie pytania i że zarazem pobudził innych uczonych do dalszych poszukiwań w tym kierunku. Opierając się na wzorach Hermite'a dowiódł Lindemann [2], że nie może istnieć związek postaci

$$N_0 + N_1 \Sigma e^{z_i} = 0$$

w którym N_0 i N_1 są liczby całkowite rzeczywiste lub zespolone a różne od zera, wykładniki zaś $z_1, z_2 \ldots z_n$ są różnemi od zera pierwiastkami równania algebraicznego o współczynnikach całkowitych rzeczywistych lub zespolonych. Ztąd w szczególności wynika że jeżeli Z jest pierwiastkiem takiego równania algebraicznego nieprzywiedlnego, to e^z nie może być liczbą wymierną. Ponieważ zaś istnieje znany związek $e^{\pi\sqrt{-1}} = -1$, nie może być zatem ani $\pi\sqrt{-1}$ ani też π pierwiastkiem równania algebraicznego. Tym sposobem przestępność liczby π została po raz pierwszy ściśle i ostatecznie dowiedzioną [3]).

Weierstrass w r. 1885 uprościł znacznie badanie Lindemanna, zawarł w ogólnem twierdzeniu przestępność liczb e i π i wyprowadził z niego jeszcze inne interesujące wyniki.

---

[1]) Sur la fonction exponentielle Paryż 1874.

[2]) Ueber die Zahl π Mathem. Annalen, XX. 213—225 r. 1882.

[3]) Że przestępność liczby π ściśle związaną jest z przestępnością liczby e. zrozumiał to Wroński (Introduction à la philosophie des mathématiques, Paris 1811) widząc w związku $\frac{\pi}{2} = \frac{\log \sqrt{-1}}{\sqrt{-1}}$ który jest tylko inną formą podanego w tekście dowodu przestępności liczby π; lecz twierdzeniu jego brakło właśnie tej podstawy, jaką daje stwierdzenie przestępności liczby e.

Kwestya była tedy już ostatecznie rozwiązaną, lecz metody dowodów nie były dość elementarne i dlatego nie znalazły rozpowszechnienia w podręcznikach. Rok ubiegły przyniósł, jak już wspomnieliśmy, znakomite w tym kierunku ulepszenia. Młody i znany z wielu pięknych badań profesor królewiecki Hilbert ogłosił na początku roku zeszłego w Göttinger Nachrichten[1]) niewielką rozprawę, zawierającą nowy a prosty dowód przestępności liczb e i π. Pobudziła ona natychmiast umysły matematyków. Profesor Zurychski Hurwitz zaznaczył[2]), że w dowodzie Hilberta, który posługuje się jeszcze podobnie jak Hermite, całkami, można całki zupełnie usunąć a natomiast oprzeć się na pewnem elementarnem twierdzeniu rachunku różniczkowego. Profesor Gordan[3]) przeczytawszy oba te dowody, poszedł jeszcze dalej w uproszczeniu, bo wykazał, że w dowodzie wystarczającym punktem wyjścia jest szereg określający funkcyę wykładniczą e. Nie będę tych dowodów przytaczał w całości, znaleść je bowiem można dzięki uprzejmości profesorów Hilberta, Hurwitza, Gordana w świeżo wydanym tomie V-tym „Prac matematyczno-fizycznych". Pozwolę sobie przedstawić zasadę, z której dowody te wypływają. Jest ona jak sądzę uogólnieniem tej myśli, jaka tkwi w opisanym powyżej sposobie Liouville'a. Stronę pierwszą równania algebraicznego

$$a_0 + a_1 e + a_2 e^2 + \ldots + a_n e^n = 0$$

wzmiazkowani trzej uczeni przekształcają na sumę dwóch wyrazów, takich, że pierwszy z nich pozostaje zawsze całkowitym, drugi zaś może być znacznie mniejszym od jedności. Ponieważ suma takich dwóch wyrazów nie może być zerem, równanie przeto algebraiczne jest niemożliwem. Hilbert dla dojścia do tego celu mnoży obie strony równania przez całkę

$$\int_0^\infty z^\rho \left[(z-1)(z-2)\ldots(z-n)\right]^{\rho-1} e^{-z}\,dz,$$

rozkłada pierwszą stronę równania na sumę wyrazów

$$P_1 = a \int_0^\infty + a_1 e \int_1^\infty + a_2 e^2 \int_2^\infty + \ldots + a_n e_n \int_n^\infty$$

---

[1]) Nr. 2. rok 1893. Matematische Annallen tom 43.

[2]) Göttinger Nachrichten Nr. 431. 1893. Matematische Annalen T. 43.

[3]) Comptes Rendus Akad. paryskiej Nr. 183. r. 1893. Mathematische Annallen, T. 43.

$$P_2 = \quad a_1 e \int_0^1 + a_2 e^2 \int_0^2 + \ . + a_n e^n \int_0^\infty$$

i dowodzi, że w równaniu

$$\frac{P_1}{\rho!} + \frac{P_2}{\rho!} = 0$$

$\frac{P_1}{\rho!}$ jest liczbą całkowitą, $\frac{P_2}{\rho!}$ zaś jest bezwzględnie biorąc od jedności mniejsze. Przestępność liczby π udowadnia sposobem analogicznym.

Hurwitz opiera się na znanem twierdzeniu

$$\varphi(x) - \varphi(o) = x\varphi'(\vartheta x) \quad (o < \vartheta < 1)$$

które stosuje do fukcyi $e^{-x} F(x)$, gdzie

$$F(x) = f(x) + f'(x) + \,.\,. + f^{(r)}(x);$$

$f(x)$ jest funkcyą całkowitą wymierną stopnia r-go. Zakładając

$$f(x) = \frac{1}{(p-1)!} x^{p-1}(1-x)^p (2-x)^p \,.\,. (n-x)^p$$

gdzie p jest liczbą pierwszą, większą od n i od a_0, dochodzi do związku $a_1 F(1) + a_2 F(2) + \,.\,. + a_n F(n) + a_0 F(o) = 0$ w którym po stronie pierwszej jest liczba przez p niepodzielna, a więc do sprzeczności stwierdzającej niemożliwość równania.

Gordan wreszcie przekształca równanie algebraiczne poposługując się szeregiem na e i funkcyą Hurwitza. Jego dowód mieści się rzec można w kilku wierszach. Podobnież prostym jest dowód przestępności liczby π.

Historya liczb e i π jest interesującą pod względem filozoficznym i psychologicznym, rzuca bowiem światło na prawa pochodu i rozwoju myśli w ludzkości i w jednostkach. Wskazuje ona wyraźnie jakiemi drogami kroczy umysł ludzki do wyników które wydają nam się dziś tak prostemi. Nie mówiąc już o usiłowaniach dawniejszych geometrów, dość wspomnieć skomplikowane wzory Hermite'a i niedawne, zdaje się nieuwieńczone powodzeniem usiłowania Selwester'a, aby zrozumieć, ile pracy umysłowej wymaga dojście do wyników zadziwiających swoją prostotą. Zdaje się, jakoby w każdej epoce myśl ludzka nie posiadała dostatecznej tęgości i jasności potrzebnej dla przezwyciężenia pewnych przeszkód, o które rozbija się geniusz i wytrwałość najdzielniejszych myślicieli. Trzeba dopiero połączonych trudów i usiłowań, aby przeszkody te zwalczyć. Te wspólne

prace i usiłowania wprowadzają światło należyte i czynią umysły podatniejszemi do podjęcia trudnych zagadnień; to nowe światło staje się pochodnią, a zdobyty materyał — narzędziem przy pomocy których pracownicy obdarzeni wyższą twórczością torują drogę do dalszych zdobyczy.

Tak na przykład zagadnienie o liczbie π nie mogło być rozwiązane za pomocą rozważań czysto geometrycznych. Dopiero teorya szeregów i analiza wyższa posunęły to zagadnienie na wyższy szczebel ku rozwiązaniu. Znakomite odkrycie Eulera wiążące funkcye trygonometryczne i wykładnicze a zawarte we wzorze $e^{xi} = \cos x + \sqrt{-1} \sin x$ wskazało już wyraźnie na ścisły związek zagadnień o liczbie π i e a wprowadzając do naszego zagadnienia ilości urojone, stwierdziło wzajemną zależność na pozór odległych dziedzin badania. Ten związek pojęć i badań w matematyce, to współdziałanie różnych dróg ku jednemu celowi wiodących stanowi cechę charakterystyczną i zarazem powab nauk matematycznych.

Dla pełności wreszcie niniejszej notatki winienem wspomnieć — chociaż jest to rzecz wiadoma — w jaki sposób dowód przestępności liczby π rozstrzyga ostatecznie zadanie o kwadraturze koła. Przez kwadraturę koła w znaczeniu geometrycznem rozumiemy wykreślenie za pomocą skończonej liczby konstrukcyj elementarnych (t. j. przy użyciu tylko linijki i cyrkla) kwadratu którego powierzchnia równa się powierzchni koła danego, albo co na jedno wychodzi wykreślenie takimże sposobem prostej, o długości równej danemu okręgowi. Konstrukcyom elementarnym, o których mowa, przetłumaczone na język analityczny, odpowiadają równania stopnia pierwszego i drugiego a ogół równań daje się zastąpić równaniem algebraicznem o współczynczynnikach wymiernych. Skończony szereg wzmiankowanych konstrukcyj elementarnych tylko do podobnych równań prowadzić może. Gdyby więc kwadratura koła była możliwą, doszlibyśmy do podobnego równania na liczbę π, co pozostaje w sprzeczności z naturą tej liczby stanowczo uzasadnioną.

Wywód elementarny
reguły najmniejszych kwadratów
napisał
Władysław Gosiewski.

Przypuśćmy, że dla wyznaczenia m niewiadomych, posiadamy $n > m$ wartości dostrzeżonych ich znanych funkcyj linjowych, i że te wartości otrzymane były wszystkie w jednakowych warunkach, i że oraz są godne jednakowego zaufania.

Oznaczamy przez Δ_i, $(i = 1, 2, \ldots, n)$, błędy popełnione przy otrzymywaniu pomienionych wartości, i załóżmy, że każdy z nich, Δ_i, mógł być również prawdopodobnie dodatnim jak ujemnym. Wtedy

$$\frac{1}{n} \sum_i \Delta_i^2$$

wyobrażać będzie kwadrat (tak zwanego) błędu średniego danych zadania.

Przypuśćmy teraz, że istnieje pewien sposób wyznaczenia niewiadomych w funkcyi danych zadania, mniej lub więcej dokładnie, i że $\overline{\Delta}_i$ jest wartością wyrażenia Δ_i, osiągniętą przez zastąpienie w Δ_i ilości niewiadomych temi ich wartościami przybliżonemi wówczas suma $\sum_i (\Delta_i - \overline{\Delta}_i)^2$ będzie formą kwadratową błędów popełnionych na niewiadomych przy tem ich obliczeniu, porównywalną z formą $\Sigma_i \Delta_i^2$, a przeto część sumy m-ta:

$$\frac{1}{m} \sum_i (\Delta_i - \overline{\Delta}_i)^2,$$

będzie kwadratem odnośnego błędu średniego, porównywalnego z błędem średnim danych zadania.

Owóż, wartość sposobu obliczenia niewiadomych, na mocy danych powyższych, powinna oczywiście polegać na tem, aby

błąd średni tego obliczenia nie przewyższał odpowiedniego błędu średniego owych danych, t. j. aby było

$$\frac{1}{m} \sum_i (\Delta_i - \overline{\Delta}_i)^2 < \frac{1}{n} \sum_i \Delta_i^2$$

Jeśli więc nierówność (1) jest możliwą, możliwym również będzie i pomieniony sposób obliczania niewiadomych, a warunki możliwości nierówności (1) wyrażać wtedy będą zasadę tego sposobu.

Napiszmy nierówność pod postacią

$$\frac{n-m}{n} \sum_i \Delta_i^2 < \sum_i \overline{\Delta}_i^2 + 2 \sum_i \overline{\Delta}_i (\Delta_i - \overline{\Delta}_i)$$

i, zamiast (1), rozważajmy nierówność (2).

Strona lewa nierówności 2 jest zasadniczo dodatnią; tem więcej dodatnią być powinna jej strona prawa. Tymczasem, prócz dodatniego, zawiera ona wyraz $2 \sum_i \overline{\Delta}_i (\Delta_i - \overline{\Delta}_i)$, zależny linjowo od błędów popełnionych na niewiadomych, a przeto wątpliwego znaku i niewiadomej wartości bezwzględnej, ten wyraz powinien więc być tożsamościowo zerem, t. j. niezależnie od wartości pomienionych błędów.

Za tem widocznie idzie

$$\sum_i \overline{\Delta}_i^2 = min. \sum_i \Delta_i^2$$

w skutek czego nierówność (2) przywadzi się do następującej:

$$\frac{n-m}{n} \sum_i \Delta_i^2 < min. \sum_i \Delta_i^2$$

której strona prawa ma znak dodatni tak dobrze zapewniony jak lewa.

Ztąd wypływa, że nierówność (1) jest najmożliwszą pod warunkiem (3), który zatem stanowi zasadę sposobu obliczania niewiadomych. Według tego sposobu, wartości niewiadomych, najwięcej do prawdziwych zbliżone, przywadzą sumę $\sum_i \Delta_i^2$ do minimum: jest to reguła najmniejszych kwadratów.

Aby wreszcie wyznaczyć najmożliwsze granice błędów popełnionych wtedy na niewiadomych, zauważymy, że kombinując nierówności (1) i (4), mamy tem więcej

$$\sum_i (\Delta_i - \overline{\Delta}_i) < \frac{m}{n-m} min. \sum_i \Delta_i^2$$

gdzie strona lewa jest znaną formą kwadratową owych błędów.

Ponieważ te błędy są widocznie spółrzędnemi prostokątnemi punktu leżącego wewnątrz, lub co najwyżej na elipsoidzie $m-1$ wymiarowej, której równanie zawiera się w (5), przeto ich najmożliwsze granice będą odpowiedniemi spółrzędnemi końców największej osi tej elipsoidy.

Z takiego uważania rzeczy wypływa zarazem i określenie tego, co, w przypadku obecnym, rozumieć należy przez wartości niewiadomych najmożliwiej prawdziwe. Jakoż, prawa strona nierówności (5) jest widocznie skończoną, nawet dla $n=\infty$; tem więcej przeto skończoną być powinna jej strona lewa. Że jednak przytem składa się ona z n wyrazów zasadniczo dodatnich: $(\Delta_i-\overline{\Delta}_i)^2$, wnosimy, że gdy $n=\infty$, być powinno $\Delta_i=\overline{\Delta}_i$, a więc, że w a r t o ś c i n i e w i a d o m y c h n a j m o ż l i w i e j p r a w d z i w e s ą g r a n i c a m i, d o k t ó r y c h o d p o w i e d n i o z m i e r z a j ą r o z w i ą z a n i a w a r u n k u (3), g d y n n i e o g r a n i c z e n i e r o ś n i e.

Wobec wszakże okoliczności, że w wypadku obecnym na prawdę nie wiemy, co to są wartości niewiadomych prawdziwe, należy oczywiscie przyjąć za nie, jako najmożliwsze, pomienione wyżej granice, a wtedy możliwość (prawdopodobieństwo) nierówności (5) będzie się zwiększała wraz z liczbą n, dążąc w ten sposób do aktualności (pewności).

Krytyczny przegląd prac
dokonanych dotychczas nad falami elektrycznemi
poczynając od doświadczeń Hertza

napisał

J. Petryk.

Wszystkie najróżnorodniejsze zjawiska fizyczne sprowadzić ostatecznie do możliwie małej liczby, ewentualnie jednej hipotezy lub pewnika, oto ogólna dążność w nowoczesnem badaniu fizyki. Niedawne to czasy, kiedy każda prawie gałąź fizyki opierała się na innem przypuszczeniu, dla każdej stwarzano nowe fluidum, które posłuszne żądaniom, przyjmowało najrozmaitsze własności. Inny prąd powiał w ostatnich dwu wiekach. Klasyczne prace Younga, Fresnela, F. Neumanna i innych sprowadziły zwycięstwo poglądów Huyggensa, a obaliły wiekową w tym względzie powagę Newtona. Wyparto z nauki fizyki świetlik, a zjawiska nim tłómaczone oparto na zasadach mechaniki. Podobnego losu doczekał się i cieplik. Robert Meyer i Joule, obaj nie fizycy, a ludzie innego zawodu, zdobyli stałą podstawę dla mechanicznej teoryi ciepła i tem samem obalili dawne poglądy.

Najdłuższe panowanie dostało się w udziale fluidom elektrycznym, choć i ich powaga coraz bardziej słabnąć zaczyna. Ogólne prawa przyciągania się, wykryte przez Newtona, przyswojone elektryczności przez Coulomba, a dopełnione dla elektryczności w ruchu przez Webera, wystarczały wprawdzie do jakościowego i ilościowego tłómaczenia zjawisk, opierały się jednak na nie dającem się pomyśleć działaniu w dal. To ostatnie pojęcie nie mogło w żaden sposób znaleść prawa obywatelstwa

w genialnym umyśle Faradaya. Samouk nie mógł pojąć działania bez pośrednictwa, nie mógł zcierpieć próżni. Linie sił, ci naoczni świadkowie pewnego szczególnego stanu środowiska pomiędzy dwoma działaczami, były wytłómaczeniem przenoszenia się działania w dal. Choć kółka jego maszyny, mającej następnie wykazać czasowe rozchodzenie się działania, nie znalazły mistrza, któryby je złożyć potrafił, to idea przez niego podniesiona nie długo czekała na urzeczywistnienie. Maxwell, mistrz matematyki, przewyższył mistrza w doświadczeniach. Jego elektromagnetyczna teorya światła, według której wychylenie cząstki eteru, jeżeli przez nią promień światła przechodzi, jest przesunięciem elektrycznem, wykazała ścisły związek między światłem a elektrycznością. W teoryi tej odnalazły się wszystkie dotychczasowe zjawiska elektryczne, a oprócz tego nowe zjawisko fal elektrycznych.

„Pracą tą wystawił Maxwell (jak to obrazowo Hertz w swoim odczycie w Heidelbergu powiada) budowę, w której jedna część wspierała drugą, jak kamienie sklepienia, a całość wznosiła się ponad niezgłębioną przepaścią i wiązała ze sobą niewiadome. Dla utrwalenia tego sklepienia pracować trzeba było nad wzmocnieniem dwu prowizorycznych filarów. Jednym z nich miał być dowód, że światłem można wywołać zjawiska elektryczne lub magnetyczne, drugim wywołanie fal elektrycznych“. Pierwszy filar dotąd jeszcze stoi nieutrwalony, drugiemu podstawę dał i sporą część wybudował Hertz.

Kwestya drgań elektrycznych i związek między światłem a elektrycznością była podnoszoną jeszcze przed Hertzem; tak n. p. Zatsche w dziele swojem: Elektricitätslehre vom Standpunkte der Undulationstheorie“ rozwijając ruch falowy eteru z ruchu falowego cieczy, przychodzi do drgań, które my nazywamy elektrycznością i magnetyzmem. Pojawiały się nawet śmiałe twierdzenia, że wszystkie zjawiska fizyczne dadzą się sprowadzić do jednej prasiły, którą jest siła elektryczna i magnetyczna. (Zenger: „Die Meteorologie der Sonne und ihres Systems 1885). W dziesięć lat przed wystąpieniem Hertza rozwija Bezold w swych spostrzeżeniach nad rozbrojeniami elektrycznemi takie pojęcia, jak fala elektryczna, interferencya, odbicie się fal i t. d.

*

Że prace te nie wywołały szerszego zainteresowania się należy szukać przyczyny raz w nowości przedmiotu, drugi raz w braku głębszego uzasadnienia. Dopiero Hertz zdołał swemi epokowemi doświadczeniami ucieleśnić i zrealizować nieuchwytne dotąd myśli Maxwella.

Przejdźmy główne momenty z doświadczeń Hertza, aby się zoryentować w kwestyi fal elektrycznych, te bowiem doświadczenia i wyciągnięte z nich wnioski są główną podstawą dalszych prac w tym przedmiocie.

Jeżeli silną cewką Ruhmkorffa, której wyładowania są oscylacyjnemi o peryodzie 10^{-6} sek. połączymy drutami przewodnimi z dwoma kawałkami grubszych drutów, opatrzonych na końcach odwróconych od siebie kulami cynkowemi lub płytami, a na wewnętrznych małymi kulkami, zmniejszy się czas trwania jednego wahnienia (wyładowania) do $1{,}77 . 10^{-8}$ sek. Gdy naprzeciw tego, tak zwanego pierwszorzędnego przewodnika (ekscytatora, wibratora), umieścimy drut zgięty kołowo lub w czworobok, opatrzony na końcach zwróconych do siebie kulkami mikrometru, tworzącemi dowolnie wielką przerwę, czyli tak zwany drugorzędny przewodnik, zobaczymy w ogólności, że iskrom przeskakującym pomiędzy kulkami pierwszorzędnego przewodnika towarzyszy gra iskierek w drugorzędnym przewodniku. Dla pewnego rozmiaru pierwszorzędnego przewodnika dostajemy najwyraźniejsze iskierki. Tak dobrany przewodnik nazwano resonatorem analogując to zjawisko z podobnem mu w akustyce.

R o z m i e s z c z e n i e s i ł d z i a ł a j ą c y c h n a r e s o n a t o r u m i e s z c z o n y w p o l u d z i a ł a n i a e k s c y t a t o r a. Badając resonatorem, dobrze nastrojonym do drgań pierwszorzędnego przewodnika, pole w około ekscytatora przekonał się Hertz, że nie dla wszystkich położeń resonatora otrzymuje się iskry o jednakowem natężeniu, widocznie więc siły działające są rozłożone w pewien szczególny sposób. Bliższe rozpatrywania teoretyczne jakoteż doświadczalne wykazały, że ma się tu do czynienia z liniami magnetycznej i elektrycznej siły; pierwsze z nich są zawsze prostopadłe do płaszczyzny ekscytatora, a więc tworzą koła w przestrzeni koło niego, drugie wpadają w płaszczyznę przezeń położoną. W pobliżu źródła przeważa druga, w oddaleniach ponad 3 *m* pierwsza, bo siła elektrostatyczna

zmniejszyła się bardziej, malejąc proporcyonalnie do trzeciej potęgi oddalenia, niż siła indukcyi, która maleje z oddaleniem.

W miejscach, gdzie obie siły są równe a ich kierunki prostopadłe, nie wykrywa resonator ani zanikania ani pojawiania się iskierek. Na rozmieszczenie działacza w polu ekscytatora powinny w końcu według teoryi Maxwella wpływać nietylko przewodniki ale także izolatory. Doświadczenia, wykonane w tym kierunku przez Hertza, wykazały indukcyjne działania prądów pochodzących z przesunięć elektrycznych w izolatorach.

Prędkość i forma rozchodzenia się elektrodynamicznych działań ekscytatora. Wzbudziwszy za pomocą ekscytatora równoczesne drgania w powietrzu i drucie, wystawmy resonator na wyłączne działanie drgań przewodzonych drutem, a zobaczymy najpierw, że drgania w drucie są tego samego rodzaju co i drgania ekscytatora. Przy przesuwaniu resonatora wzdłuż drutu, zauważymy kolejne, w pewnych stałych odstępach powtarzające się zanikanie i maksymalne występowanie iskier w resonatorze. Fakt ten dosyć jasno wskazuje na falowy charakter rozchodzenia się działania w drucie, widocznie bowiem w punktach minimów iskierek w resonatorze, które nazwał Hertz węzłami, drgania pochodzące ze źródła znoszą się z drganiami wracającemi po odbiciu od końca drutu. Już to doświadczenie uprawnia nas po części do używania nazwy fali elektrycznej, mamy już bowiem jedną własność ruchu falowego, mianowicie własność interferencyi.

Znając długość fali i czas trwania jednego wahnienia obliczył Hertz prędkość elektrycznych fal w drucie na 282.000*km* (obliczone z poprawką Poincaré'go).

Gdy teraz wystawimy resonator na równoczesne działanie fal przewodzonych drutem i przez powietrze, dostaniemy punkty węzłowe (minimalne iskry) w innych miejscach, jak przy poprzedniem doświadczeniu. Widocznie więc postępują działania w drucie z inną chyżością, niż w powietrzu. Z obliczeń wypadła liczba 320.000*km*. Choć pomiary te nie są w żadnym razie ścisłymi, to j-dnak uderzającą jest ta okoliczność, że prędkość rozchodzenia się działań elektrycznych jest wielkością tego samego stopnia, co prędkość światła.

Poznaliśmy dotąd jedno znamię fal elektrycznych wspólne z innymi rodzajami fal, a mianowicie zdolność interferowania.

Nastepujące doświadczenia Hertza dadzą nam sposobność zaznajomienia się z kilku innemi własnościami tych fal, które wymownie przekonywać nas będą o charakterze falowym rozchodzenia się elektrycznych działań. Gdy naprzeciw ekscytatora ustawimy w pewnem oddaleniu płytę metalową połączoną przewodnio z ziemią, wykryjemy resonatorem szereg fal stojących, powstałych widocznie wskutek odbicia się od tej płyty.

Umieśćmy następnie pierwszorzędny przewodnik w ogniskowej płaszczyźnie parabolicznego zwierciadła, a pole badajmy resonatorem prostolinijnym (pręt metalowy w środku przerwą opatrzony), który wstawiono w ogniskową płaszczyznę drugiego zwierciadła tych samych rozmiarów. Płyta metalowa, wstawiona pomiędzy osiowo naprzeciw siebie ustawione zwierciadła, znosi działanie ekscytatora: stąd wniosek, że promienie elektrycznej siły rozchodzą się po liniach prostych. Drzwi drewniane nie powstrzymują działania, przewodzą fale.

Przy takiem zestawieniu był promień ekscytatora prostolinijnie spolaryzowany, gdyż obrót zwierciadła o 90^0 poziomej osi wystarczał do zaniku iskier w resonatorze. O tem samem przekonuje nas zachowanie się ramki z drutami równolegle napiętymi, która, ustawiona w takiej pozycyi, że druty były prostopadłe do płaszczyzny ogniskowej, nie wywierała żadnego wpływu, a obrócona do położenia równoległego nie przepuszczała zupełnie fal. (Analogia z płytką turmalinową i promieniem świetlnym prostolinijnie spolaryzowanym).

I przy odbiciu od zwierciadła stosuje się promień elektrycznej siły do praw znanych w optyce, a przepuszczony przez pryzmat z asfaltu lub soczewkę ze smoły ziemnej (O. Lodge) ulegał załamaniu, względnie skupianiu za pomocą soczewki.

Zjawiska te wymownie świadczące o falowem rozchodzeniu się działań elektrycznych i o ewentualnej jedności źródła światła, ciepła promienistego i elektryczności wzbudziły bardzo żywe zainteresowanie się. W krótkim stosunkowo czasie, gdyż Hertz zaczął swe doświadczenia w r. 1887, powstało mnóstwo prac w tym przedmiocie.

Łatwo zrozumiemy, że z powodu nowości rzeczy pierwsze prace nad falami elektrycznemi musiano zaczynać od powtórzenia doświadczeń Hertza. Drugiem charakterystycznem zna-

mieniem prac nad temi falami jest ich przeważnie jakościowy sposób traktowania. Jestto zresztą rzecz całkiem naturalna. Nie można bowiem oddać dokładnych ilościowych pomiarów pewnego zjawiska, nie zbadawszy przedtem czy, jakie, kiedy i jak zmieniają boczne wpływy zjawisko w jego przebiegu.

Przejdźmy teraz do zestawienia prac, które doświadczenia Hertza do życia powołały. Całą rzecz rozłożymy w ten sposób, że, idąc ile możności porządkiem chronologicznym, podniesiemy z większym naciskiem prace typowe, podporządkowując im inne z niemi pokrewne.

Ponieważ obserwowanie bezpośrednie iskierek (czasem bardzo subtelnych) było rzeczą żmudną i doświadczeń szerszemu kołu słuchaczy demonstrować nie pozwalało, starano się obmyśleć nowe przyrządy do wykrycia elektrycznych drgań w resonatorze. I tak Dragoumis (Nat. 39. p. 548) używa w tym celu rurek Geisslera, Bartoniek (Mathem. und naturwiss. Berichte aus Ungarn 7. p. 217) lampki żarowej z pękniętym drucikiem, Ritter (Wiedem. Annal. 40) uda żabiego, Lucas i Garret zapalania iskierkami w resonatorze łatwo zapalnych materyi. Pasy świetlane, wybitnie charakteryzujące postacie fal otrzymywał Arons (W. A. 44. p. 553) w rurce, z której wydalono powietrze; niemniej charakterystyczne obrazy otrzymywał Emden (Arch. de Genève 36. p. 483) drogą fotografii. W nowszych czasach używał Zehnder (Wied. Annal. 47. p. 77) słabych iskierek resonatora do rozbrojenia silnych akumulatorów. Pokuszono się także o skonstruowanie przyrządów do ilościowych pomiarów drgań w drugorzędnym przewodniku, choć wybór takich przyrządów jest ograniczony, gdyż drgania te są za słabe, aby przez przebieżenie zwojów drutów wywołać działania magnetyczne, którego to sposobu dotąd ogólnie używa sie w pomiarach elektrycznych. Nie mniej stoi na przeszkodzie i ta okoliczność, że włączenie przyrządu mierniczego zmienia pojemność resonatora i wpływa na wyraźność doświadczeń. Wspomnieć tu przedewszystkiem należy o metodzie bolometrycznej Rubensa i Rittera (Wied. Annal. 40. p. 55), dalej o metodzie telefonowej użytej po raz pierwszy przez Wiedemanna i Eberta przy badaniu katody oświetlonej. Telefonu używał następnie Elsas (Wied. Ann. 41. p. 832) wstawiając go w przerwę resonatora, a po nim Colson (Compt. Rend. 114. p. 349). Tej samej za-

sady trzymał się w nowszych czasach Birkenland (Wied. Ann. 47. p. 583) w swych poszukiwaniach nad wielokrotnym oddźwiękiem. Inny sposób pomiarów obmyślił Klemenčič (Wied. Ann. 42. p. 416). Używał on mianowicie do pomiarów termoelementu z platyny i niklu badając rozmieszczenie energii elektrycznej wzdłuż linii ogniskowej źwierciadła parabolicznego. Również starano się zastósować do pomiarów drgań elektrycznych elektrometr kwadrantowy. Używali go przedewszystkiem Bjerknes i Alfred Franke (W. A. 44. p. 713) który podaje metodę użycia tego przyrządu.

Wielokrotny oddźwięk. W roku 1890 pojawiła się w Archive de Genève 23. p. 113 i 557. praca Serasin'a i de la Rive'a bardzo wielkiej doniosłości. Obaj ci uczeni używali przy badaniu rozmieszczenia punktów węzłowych w drutach resonatorów różnych rozmiarów i znaleźli, że każdemu resonatorowi odpowiadały fale innej długości niezależnie od ekscytatora. Zjawisko to przypisywali oni tej okoliczności, że „ekscytator nie wzbudza ani jednego drgania o oznaczonem trwaniu, ani też szeregu harmonicznych drgań, lecz drgania o różnych peryodach". Zdawało się, że fakt ten zada stanowczy cios teoryi falowego rozchodzenia się działań elektrycznych, brakło bowiem dwu głównych podstaw: stałej długości fal i peryodyczności drgań. Dlatego też Cornu (Compt. Rend. 110) referując tę pracę paryskiej akademii zaleca wielką oględność w przyjmowaniu wniosków, jakie wysnuwał Hertz z swych doświadczeń.

Inaczej zapatruje się na to zjawisko Poincaré (Electricité et optique). „Przy wysłanych przez ekscytator drganiach", mówi on, „trzeba rozróżnić peryod i logarytmiczny dekrement. Różne powody zmuszają mię do przyjęcia, że dekrement większym jest dla ekscytatora, jak dla resonatora. W resonatorze powstaną więc pod wpływem ekscytatora drgania, potem będzie on, resonator, dalej drgał, podczas gdy ekscytator już się dawno uspokoił, ale będzie drgał z właściwym sobie peryodem i właśnie te ostatnie drgania spostrzegać będziemy.

Kwestyę tę, którą Waitz (Wied. An. 41. p. 435) bliżej zanalizował, podjął na nowo Bjerknes (Wied. Ann. 44. p. 74, 92, 513) i opierając się na tem, że drgania ekscytatora z powodu wypromieniowania energii i oporu są silnie tłumione, wyprowadza prawo dla drgań drugorzędnych w formie:

$$\varphi = A e^{-\frac{\gamma}{T}t} \sin(at + a') + Be^{-\beta t} \sin(bt + b')$$

które to równanie wykazuje, że drgania w drugorzędnym przewodniku dadzą się przedstawić jako złożone z dwu drgań. W pierwszem z nich przychodzi ten sam okres a i ten sam logarytmiczny dekrement γ, jaki ma pierwszorzędny przewodnik. Nazywa on je drganiem wymuszonem. Drugie odbywa się z okresem b i dekrementem β właściwym drugorzędnemu przewodnikowi. Są to drgania wolne. Jeżeli różnica w dekrementach jest znaczna, co rzeczywiście doświadczalnie sprawdzono, to ten ostatni system drgań jest o wiele silniej rozwinięty niż pierwszy. Jeżeli zatem nie zważamy na pierwszy system, co najczęściej zachodzi, mamy kwestyę Serasin'a i de la Rive'a rozwiązaną, gdyż wtedy możemy napisać:

$$\varphi = 2 B \sin b, x e^{-\beta t} (\cos bt + b')$$

Z tego samego stanowiska zapatrują się na sprawę wielokrotnego oddźwięku Klemenčič i Czermak (Ber. der Wien. Acad. r. 1892) i W. Biernacki (Prace mat. fiz. IV. p. 173), który prócz tego wykazuje, że wahania w wtórnym wibratorze nie wpływają na wahania w pierwotnym.

Prędkość elektrycznych fal w drutach i w powietrzu. Związek między współczynnikiem załamania a tak zwaną stałą dielektryczną. Teorya Maxwella stawia dla fal elektrycznych żądania, którym dotąd w całości zadosyć uczynić nie zdołano. Żąda on najpierw wbrew teoryi Webera i Neumanna, by działania elektromagnetyczne rozchodziły się w dielektrykach z skończoną chyżością. I stało się temu zadość. Hertz dowiódł tego eksperymentalnie, a Bjerknes dołącza dowód czasowego rozchodzenia się drgań elektrycznych w falistej formie, którą doświadczalnie sprawdzono.

Drugim jej postulatem jest, aby prędkość w powietrzu była taką samą jak w drutach i równała się prędkości światła. Sprawy tej dotąd jeszcze nie załatwiono. Hertz otrzymał na stosunek prędkości w powietrzu do prędkości w drucie liczbę $\frac{45}{28}$, więc liczbę zupełnie niezgodną z teoryą, to jednak, jak to Poincaré zauważa nie uprawnia nas wcale do występowania przeciw teoryi Maxwella, gdyż falom w drucie towarzyszy tyle wpływów ubocznych, że doświadczenia dosyć przybliżone dają wyniki.

Na wynik ten wpływa też nie mało brak odpowiedniego sposobu liczenia trwania wahnień, gdyż używana formuła Thomsona $T = \frac{\pi\sqrt{\varphi c}}{A}$ opiera się na działaniu w dal i ma jeszcze ten brak, że jest nieprzydatną dla obliczenia peryodu, gdy nie ma pojemności końcowej. Temu brakowi starał się zaradzić Kolaček (Wied. An. 43), chcąc wyprowadzić wzór na trwanie wahnień wprost z równań Maxwella.

Do tego samego dążył następnie Poincaré i wyprowadził wzór w formie $\frac{2\pi}{\mu}$ [μ oblicza się z równania $\frac{U}{T} = k\mu^2$; k — pewnej stałej, U i T pewne całki ze składowych sił], z której jednak dotąd nikt nie korzystał. Późniejsze pomiary dały wyniki więcej zadowalniające. I tak Lecher (Wied. Ann. 41. p. 850) i Blondlot (Com. Rend. 113. p. 628) otrzymał, używając drutów kombinacyi wielce do tych pomiarów przydatnej, z licznych doświadczeń na średnią wartość prędkości liczbę 297.000 *km*. Z innych pomiarów przytoczymy tu jeszcze wynik Pellat'a (Journ d. Phys. X) 300.900 *km*.

Trzecim wreszcie postulatem teoryi Maxwella jest, by pomiędzy współczynnikiem załamania n, a tak zwaną stałą dielektryczną μ zachodził związek $\mu = n^2$. Wszystkie prace, które miały wykazać ten związek, opierały się na zasadzie, którą Hertz, a po nim Waitz wykazał, że fale elektryczne nie rozchodzą się w drucie, ale po drucie; to też otoczenie drutu różnymi dielektrykami wpływać będzie na prędkość. Przez porównanie prędkości, znajdzie się względne współczynniki załamania, które można następnie porównać z stałemi dielektrycznemi, otrzymanemi dla tych samych drgań. Sądzę, że jaśniejsze pojęcie o tej rzeczy da nam zestawienie liczbowych wyników obok siebie, niż wyliczanie poszczególnych pomiarów i ich roztrząsanie:

Dielektryk	Obliczył	μ	n	n^2
Szkło	Winkełmann	6,5 —7,4	—	—
	Elsas	6,4 —7,5	—	—
	Lecher	6,5 —7,31	—	—
	Doule	6,88—7,76	—	—
	Arons i Rubens	—	2,33—2,49	5,42—6,20
	Thomson	2,7	1,65	2,72

Dielektryk	Obliczył	μ	n	n^2
Parafina	Winkelmann	2,2	—	—
	Arons i Rubens	stała 1,96	1,43	2,05
		krzepnąca 2,04	1,47	2,16
		ciekła 2,07	1.48	2,19
Nafta	Winkelmann	2,1	—	—
	Lecher	2,42	—	—
	Arons i Rubens	2,07	1,4	1,96
	Waitz	—	1,3 – 1,45	1,69 – 2,10
Xylol	Arons i Rubens	2,34	1,5	2,25
Oliwa	Arons i Rubens	3,06	1,77	3,13
Olej rycin.	Arons i Rubens	4,66	2,05	4,20
Alkohol	Ellinger	—	4,9	24,01
	Doule	24,29		—
Woda	Cohn	73,5	8.57	73,44
	Cohn i Arons	76	8,72	76,03
	Heerwagen	79,56	—	—

Jak widzimy, już dla znacznej ilości cieczy, a nawet ciał stałych sprawdzono związek Maxwella, co nie mało przyczynia się do ugruntowania jego teoryi.

Do rzędu analogów w dziedzinie optyki i elektrycznych drgań przybywają nam jeszcze dwa wybitne. Są niemi pochłanianie elektrycznych drgań i elektryczne cienie.

Pierwsze zjawisko spostrzegł Bjerknes (Wied. Ann. 47 i 48). Badając mianowicie wpływ materyału resonatora na zjawiska oddźwięku, przekonał się o zależności drgań od materyału. Przyczynę tego upatruje on w niejednakowej zdolności przytłumiania drgań. I tę właśnie zdolność przytłumiania drgań nazywa on pochłanianiem (absorbcyą) energii elektrycznej.

Wiemy już z dawniejszego, że przy elektrycznych drganiach przewodniki i izolatory swe imiona pomieniały. Mało jednak tego, przewodniki bowiem nietylko że elektrycznych drgań nie przepuszczają, ale nawet w pobliżu siebie istnieć im nie pozwalają, jak to Ebert i Wiedemann (Wied. Ann. 48 i 49) wykazali. Mamy tu zatem do czynienia z pewnego rodzaju

cieniem, ale o wiele obszerniejszym, jak przy świetle, bo powstaje on nietylko za zasłoną ale i obok i przed nią.

Z porządku rzeczy należałoby dać przegląd prac czysto teoretycznych. Ponieważ jednak prace takie w kilku słowach streścić się nie dadzą, ograniczymy się na krótką wzmiankę o nich. Wszystkie opierają się naturalnie na teoryi Maxwella. Między licznymi autorami wyznaczają się przedewszystkiem:

König (Wied. Ann. 37) wykazuje związek pomiędzy wzorami Hertza na rozłożenie siły elektrycznej, a pewnymi wzorami optyki.

Lodge (Nature 38 i 41) zajmuje się drganiami w kulach. Heaviside (Elektrician) zamieszcza cały szereg prac o nowej teoryi elektryczności i prorokuje, że obali ona wszystkie staroniemieckie teorye elektryczne.

Cohn (Wied. An. 40) stara się na podstawie nowej teoryi wyprowadzić dedukcyjnie znane zjawiska elektryczne.

Poincaré. Oprócz dwutomowego dzieła „Electricité et optique“ pisał wiele krótszych rozpraw umieszczanych po większej części w Comptes rendus.

Do wybitniejszych należą jeszcze prace Boltzmanna, de la Rive'a, Watsona i innych.

Jak więc z całego przedstawienia widzimy teorya Maxwella zyskuje coraz więcej poparcia. Prawda, że w niejednem teorya i doświadczenia wrogie względem siebie zajmują stanowisko, przyczyną tego nie musi być jednak bezpodstawność jednego lub drugiego, ale, jak powiada Poincaré, okoliczność, że teorya nie jest wykończoną, a doświadczenia za mało jeszcze w różnych warunkach wykonywane, nie ma więc powodu dla niezgodności może tylko pozornej zarzucać jedno lub drugie. Że mamy do czynienia z drganiami charakteru falowego, zdaje się, nie ulega wątpliwości, fale te nie liczymy jednak na milimetry i ich ułamki ale na decymetry i metry. Najwięcej pociągającą do przyjęcia nowej teoryi jest ta okoliczność, że przy całej prymitywności przyrządów są niektóre ustępy o falach elektrycznych jak n. p. interferencya, odbijanie, załamywanie się, polaryzacya i inne, tego rodzaju, że zajmując się niemi zapominamy zupełnie, iż obracamy się w dziedzinie elektryczności a przenosimy się w krainę optyki.

To też zakończymy całą rzecz słowami Hertza, które wypowiedział składając sprawozdanie berlińskiej akademii: „Badane przez nas objawy — mówi on — uważaliśmy jako działanie promieni siły elektrycznej. Możeby je należało uważać za promienie świetlne o bardzo znacznej długości fal. Ja przynajmniej sądzę, że opisane tu doświadczenia usuwają w znacznej mierze wątpliwości co do tożsamości światła, ciepła promienistego i ruchu falowego elektrodynamicznego".

Sprawozdania

z posiedzeń sekcyi chemicznej i farmaceutycznej

VII. Zjazdu lekarzy i przyrodników polskich we Lwowie.

I. Posiedzenie, dnia 23. lipca 1894.

Prof. Bron. Pawlewski w imieniu Komitetu gospodarczego zagaja zebranie, witając licznie zgromadzonych uczestników, dziękując im za trudy, których nie szczędzili, by się stawić na zjazd. Dziękuję tym, którzy z dalekich miast, z zagranicy się osobiście stawili i tym co nie mogąc osobiście brać udziału — prace chociaż do referatu nadesłali. Z nagromadzonego zgłoszonego materyału można wnioskować, że posiedzenia sekcyi będą ciekawe, a w porównaniu z materyałami poprzednich zjazdów — widać znaczny postęp rozwoju chemii. Na członkach sekcyi leży obowiązek czuwania nad dalszym rozwojem tej nauki, by materyał przyszłych zjazdów jeszcze liczniejszy, jeszcze piękniejszym się okazał.

Prof. Pawlewski proponuje na prezesów pp. Bronisława Znatowicza z Warszawy i Zdzisława Kłosowskiego z Zamościa, na sekretarzy posiedzenia: Dr. Kaz. Łagodzińskiego z Genewy i Kornela Radziewanowskiego z Krakowa. Wybory te sekcya aprobuje hucznymi oklaskami.

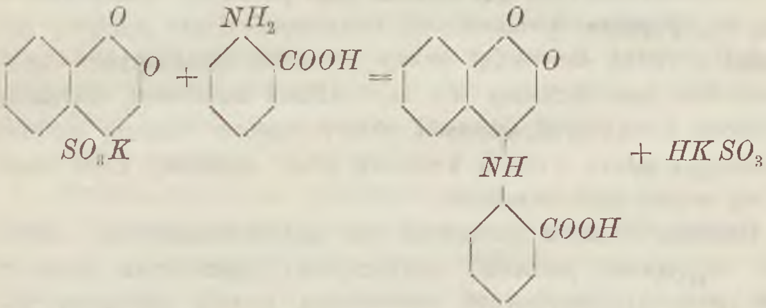
Na pierwszem posiedzeniu przedłożyli swe prace pp.:

1. K. Łagodziński i D. Hardine: **„O syntezie dwuoksynaftakrydonu"**

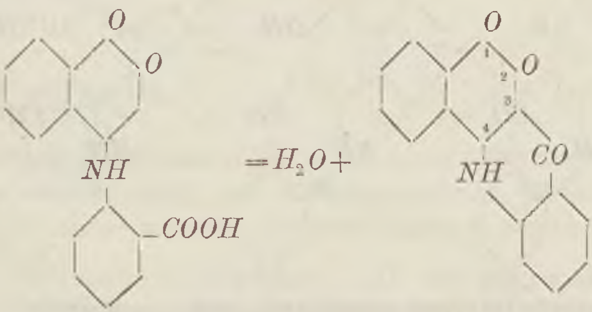
Zadaniem niniejszej pracy jest zbadanie związków pochodnych od akrydonu, któreby dwie grupy hydroksylowe posiadały w położeniu orto.

Ponieważ otrzymanie kwasu dwuoksyfenylantranilowego za pomocą reakcyi Schöpfa, polegającej na działaniu kwasu chloronitrobenzoesowego na amidopyrokatechinę i następnem wyeliminowaniu grupy nitro, napotyka na wielkie trudności doświadczalne, wykluczoną więc zostaje ta droga otrzymania dwuoksyakrydonu, która przed 2 laty posłużyła pp. Graebe i Łagodzińskiemu do syntezy samego akrydonu. Autorom udało się jednak otrzymać odpowiedni związek z szeregu naftaliny i to w sposób następujący:

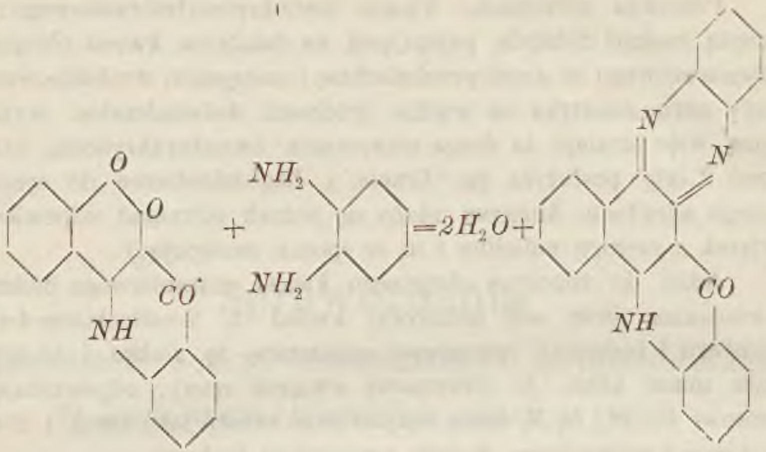
Jeżeli do rozczynu obojętnego kwasu antranilowego dodamy równoważną ilość soli potasowej kwasu 1. 2-naftochinon-4-sulfonowego i będziemy nagrzewać mięszaninę tę zlekka i to tylko przez minut kilka, to otrzymamy związek nowy, odpowiadający wzorowi $C_{17} H_{11} O_4 N$, który rozpatrywać należy jako kwas 1. 2-naftochinon-4-antranilowy, mający następującą budowę:



Kwas 1. 2-naftochinon-4-antranilowy traci pod wpływem kwasu siarkowego stężonego przy 180 – 190^0 jedną drobinę wody przechodząc w 1.2-naftochinon-3.4-akrydon:

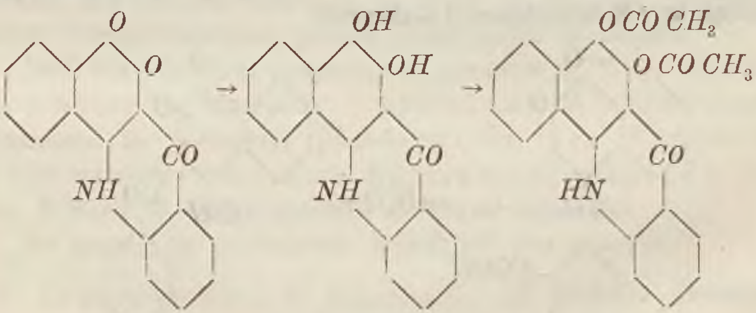


Obecność grup ketonowych w naftochinon-akrydonie została stwierdzoną za pomocą odpowiedniego związku fenacynowego, który powstaje tu w sposób następujący:



Naftochinonakrydon jak również jego pochodny fenacynowy— należą do związków o charakterze kwasowym. Kiedy pierwszy naprzykład z wielką łatwością tworzy z ługami alkalicznymi odpowiednie sole, jego pochodny nie daje całkiem zabarwień charakterystycznych z stężonymi kwasami. Obie te reakcye dają się zgodnie wytłómaczyć naturą wybitnie kwasową grupy imidowej, która znajduje się w obu tych związkach.

Działając kwasem siarkawym na naftochinonakrydon, otrzymamy odpowiedni pochodny hydroksylowy, gdzie znów obecność dwóch grup hydroksylowych stwierdzoną została zapomocą pochodnego dwuoctoilowego. Reakcye te dadzą się przedstawić w sposób następujący:

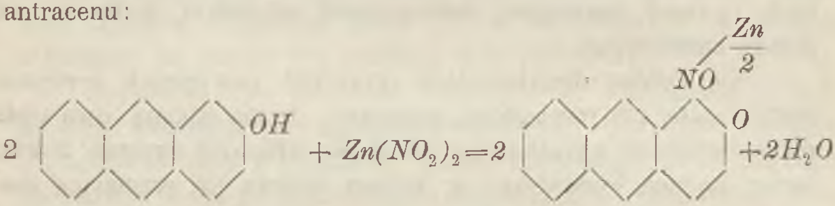


Dwuoksynaftakrydon przedstawia ciało o zabarwieniu brunatnożółtem, jest rozpuszczalny w ługach alkalicznych, lecz utlenia się w tych roztworach nadzwyczaj łatwo, przechodząc napowrót w naftochinonakrydon.

2. K. Łagodziński: **„o β-Antrachinonie“.**

Z szeregu związków antracenowych nie są znane jeszcze te chinony, które teoretycznie dadzą się wyprowadzić z jednego z bocznych pierścieni.

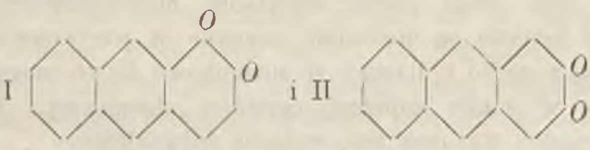
Nagrzewając 2-oksyantracen w roztworze alkoholowym z obliczoną ilością azotynu sodowego oraz chlorku cynkowego otrzymuje się czerwoną sól cynkową nieznanego dotąd jeszcze nitrozooksyantracenu:



Ługi alkaliczne stężone zamieniają połączenie cynkowe na odpowiednie sole alkaliczne, z których kwasy silne mineralne wydzielają wolny nitrozooksyantracen. Pod wpływem dwuchlorku cyny następuje redukcya nitrozooksyantracenu, przyczem otrzymuje się sól podwójną amidooksyantracenu oraz dwuchlorku cyny, która daje się rozłożyć zapomocą siarkowodoru.

Amidooksyantracen przechodzi przez utlenienie za pomocą kwasu chromowego w β-antrachinon. Związek ten posiada zabarwienie pomarańczowe i jest łatwo rozpuszczalnym w rozpuszczalnikach organicznych. Jako ortochinon łączy on się z nadzwyczajną łatwością z fenylendwuaminą, dając odpowiednią antracenfenacynę.

Ponieważ wychodząc z 2-oksyantracenu dają się teoretycznie przewidzieć dwa ortochinony:



więc ostateczne rozwiązanie pytania czy nowo otrzymany β-antrachinon rozpatrywać należy jako 1.2-antrachinon (I) lub jako 2.3-antrachinon (II) będzie stanowić przedmiot dalszych poszukiwań.

3. Br. Znatowicz z Warszawy. **„O sile elektrobodźczej pewnych reakcyi chemicznych“.**

Ilość elektryczności, wytwarzająca się podczas zjawiska chemicznego, zależy bezwątpienia: 1. od własności fizycznych ciał, bio-

rących udział w zjawisku; 2. od stanu fizycznego środowiska, w którem się odbywa przemiana chemiczna; 3. od wielkości powinowactwa chemicznego pomiędzy ciałami, biorącemi udział w owej przemianie. Gdybyśmy mogli mieć szereg ciał, któreby, pomimo różnego składu chemicznego, posiadały jednakowe własności fizyczne i gdybyśmy te ciała poddawali jednej i tej samej przemianie chemicznej w zupełnie jednakowych zewnętrznych warunkach fizycznych, to ilości powstającej elektryczności zależałyby wyłącznie od składu chemicznego.

Nie możemy doświadczalnie sprawdzić powyższych przypuszczeń w całej ich rozciągłości, ponieważ: 1. nie istnieją dwa ciała różne chemicznie a posiadające jednakowe własności fizyczne; 2. własności fizyczne środowiska, w którem odbywa się przemiana chemiczna, muszą mniej lub więcej zmieniać się bezustannie już skutkiem samej tej przemiany. Modyfikując jednak i ograniczając nieco zadanie, zdołałem, jak mi się zdaje, dowieść istnienia pewnej zależności pomiędzy chemiczną stroną zjawiska a występującą podczas niego różnicą potencyału w działających na siebie ciałach.

Doświadczenia moje polegały na mierzeniu sił elektrobodźczych, wytwarzających się podczas utleniania alkoholów tłuszczowych. Reakcyi utleniania dałem pierwszeństwo przed innemi dlatego, że z alkoholami odbywa się ona łatwo i może być doprowadzona aż do końca w zwyczajnej, a nawet w zniżonej temperaturze, gdy z drugiej strony produkty utlenienia zgóry dają się przewidzieć a w większości przypadków są nieliczne i dobrze zbadane. Alkohole tłuszczowe zaś wybrałem głównie z tego powodu, że stanowią one długi szereg związków homologicznych, których własności fizyczne są doskonale poznane w porównaniu z innemi szeregami, a nadto i dlatego, że stosunkowo łatwo mogą być przygotowane w stanie zupełnej czystości chemicznej, stanowiącej pierwszorzędny warunek tego rodzaju doświadczeń.

Chcąc ominąć trudności, powodowane przez bardzo słabe przewodnictwo elektryczne alkoholów, obmyśliłem następującą postać ogniwa: Z siateczki z cienkiego drutu platynowego, przez skucie na gorąco jej brzegów na cylindrze stalowym, utworzyłem rodzaj rurki, długiej na 5,5 *cm*, a w średnicy mającej 1,5 *cm*. Dwa krążki z blaszki platynowej stanowiły dwa denka tej rurki, przez środek obu przechodził gruby drut platynowy na 20 *cm* długi i przynitowany do dolnego denka. Przed zamknięciem denka górnego wolną przestrzeń

rurki napełniłem niezupełnie wysuszonym chloroplatynianem amonu [$Pt\,Cl_4\,(2NH_4\,Cl)$], który starannie i równomiernie ubiłem, poczem po nałożeniu denka górnego, wysuszyłem i wreszcie wypaliłem aż do zupełnego rozkładu. Takim sposobem powstał cylinder z gąbki platynowej, przez którego środek przechodzi drut, mający stanowić jeden z biegunów mojego ogniwa. Drugi biegun składał się wprost z blachy platynowej o powierzchni około $30\,cm^2$, zwiniętej w postaci cylindra, mającego około 2,5 *cm* w średnicy; do jednego z brzegów tej blachy był przykuty drut platynowy.

Używałem dwu mieszanin utleniających: chromowej i manganowej. Pierwsza była dziesięcioprocentowym roztworem czystego trójtlenku chromu z dodatkiem kwasu siarkowego w nieznacznym nadmiarze. Drugą przygotowałem z nadmanganianu potasowego z nieznacznym również nadmiarem potażu żrącego. Tę ostatnią obliczałem w taki sposób, żeby odpowiadała pięcioprocentowej zawartości czystego kwasu nadmanganowego ($HMn\,O_4$), w zwykłej jednak temperaturze wydzielała ona zawsze niewielką ilość kryształów nadmanganianu potasowego.

Do pomiarów posługiwałem się galwanometrem W. Thomsona, którego opór wynosił 9.594 ohmów i który był ustawiony w taki sposób, że jedna podziałka na skali odpowiadała 0,01 wolta.

Samo doświadczenie odbywało się w taki sposób, że cylinder z gąbki platynowej, po długiem żarzeniu do jasnej czerwoności, studziłem w strumieniu czystego i suchego azotu a następnie, nie przerywając tego strumienia, do rurki, w której odbywało się studzenie, wlewałem tyle alkoholu, żeby cylinder był w nim zupełnie zanurzony. Wtedy doprowadziłem to wszystko do żądanej temperatury i cylinder przenosiłem szybko do mieszaniny utleniającej, zawczasu już doprowadzonej do takiejże samej temperatury i znajdującej się w dużej probówce, w której była też umocowana blacha platynowa W taki sposób złożone ogniwo znajdowało się w dużem naczyniu, zawierającem wodę o temperaturze pokojowej, śnieg, lub mięszaninę oziębiającą, a łączenie biegunów z końcówkami galwanometru było tak obmyślone, że odbywało się jednocześnie z zestawieniem ogniwa.

I. Szereg doświadczeń z mieszaniną chromową. Używałem alkoholów: metylowego, etylowego, propylowego, izopropylowego i amylowego i doświadczenia z każdym z nich powtarzałem po kilka razy w temp. zwykłej (około 16° C), w temp. 0° i w niż-

szej od 0^0 (-10^0 do 15^0). Ogółem wykonałem przeszło 30 takich doświadczeń. We wszystkich tych doświadczeniach, bez względu na skład alkoholu i temperaturę kąpieli, daje się zauważyć wspólność następująca: W chwili zamknięcia obwodu wskazówka galwanometru podskakuje odrazu na 18 do 20 podziałek i na tej wysokości pozostaje przez czas pewien, poczem szybko opada do 5-ej mniej więcej podziałki, na której zatrzymuje się długo. Czas zatrzymania się około 20-ej podziałki wynosił dla $CH_3.OH$ i $C_2H_5.OH$ po kilka minut, dla obu alkoholów propylowych — po kilkanaście minut, dla $C_5H_{11}.OH$ prawie godzinę. Zupełnie odpowiednio i czas zatrzymania się około podziałki 5-ej dla alkoholów z niższą masą cząsteczkową był krótszy, zwiększał się prawidłowo w miarę wzrastania tej masy, we wszystkich zaś razach był dłuższy od poprzedniego. Najbardziej zawiły okres doświadczenia stanowił powrót od 5-ej podziałki do 0 czyli do chwili zupełnego wygaśnięcia zjawiska: Dla $CH_3.OH$ trwał on około godziny, dla $C_2H_5.OH$ — 2 do 3 godz., dla $C_2H_5.CH_2.OH$ — około 4 godz., dla $(CH_3)_2.CH.OH$ — około 7 godz., dla $C_5H_{11}.OH$ — bardzo długo, więcej niż dobę. W razie tak długiego trwania doświadczenia niepodobna było, naturalnie, utrzymać temperatury ciągle na jednej wysokości dlatego też nie kładę nacisku na to, że podczas ostatniego okresu (spadku od 5 podziałek do 0) odbywały się wahania wskazówki galwanometru w jednę i drugą stronę, niekiedy dosyć obszerne.

We wskazanych różnych okresach doświadczenia przebiegały zapewne różne fazy procesu utleniania. Nie umiałem znaleść sposobu zbierania produktów utlenienia w rozmaitych chwilach, co między innemi usprawiedliwić można i niewielkiemi ilościami alkoholów, jakie wsiąkają w mój cylinder platynowy. W każdym razie powonieniem łatwo było stwierdzić, że pod wpływem mieszaniny chromowej w moich doświadczeniach powstawały z alkoholów kolejno aldehydy lub acetony, estry, (a zapewne i acetale) a w końcu dopiero kwasy.

Sprawdziłem, że doskonale czyste, tylko co przygotowane aldehydy octowy i waleryanowy, utleniając się w mojem ogniwie, odchylają wskazówkę galwanometru na 5 do 7 podziałek, poczem, po kilkunastu minutach, reakcya przybiera przebieg nadzwyczaj kapryśny. Czas i środki, jakimi rozporządzam, nie pozwoliły mi zająć się rozpatrzeniem zjawisk, towarzyszących utlenieniu wszystkich możliwych pośrednich produktów działania mieszaniny chromowej na alkohole.

II. Szereg doświadczeń z mieszaniną manganową. Po kilku wstępnych próbach przekonałem się, że działanie mieszaniny manganowej na alkohole jest daleko bardziej jeszcze niezależne od temperatury, aniżeli działanie mięszaniny chromowej, a nadto, że przebieg jego jest regularniejszy pod względem chemicznym, ponieważ między produktami utlenienia nie zauważyłem tutaj ani razu niczego, oprócz kwasów. Odpowiednio do tego i „reakcya elektryczna" występuje tutaj w sposób niezmiernie prawidłowy i, jak mi się zdaje, bardzo charakterystyczny. Do reakcyi z mięszaniną manganową wciągnąłem większą liczbę alkoholów i doświadczenie z każdym powtarzałem kilkakrotnie. Wyniki tych doświadczeń streszczam w postaci następującej tabliczki, w której liczby. wskazujące odchylenia wskazówki galwanometru, są przeciętnemi z danych szczegółowych, prawie nieróżniących się pomiędzy sobą, Skrócenia w nagłówkach tabliczki mają następujące znaczenie: I. alk. wzór użytego w doświadczeniu alkoholu; II. w chw. zamkn. obw. — podziałka skali galwanometru, na której zatrzymuje się wskazówka w chwili rozpoczęcia się doświadczenia; III. czas dążenia do max. — ilość minut, w ciągu której wskazówka dążyła od początkowego swego stanowiska do najwyższej w danem doświadczeniu podziałki; IV. max. — najwyższe stanowisko, zajęte przez wskazówkę w danem doświadczeniu; V. cofanie się do 0 — ta kolumna zawiera pewne uwagi co do dalszego przebiegu doświadczenia, po dojściu do maximum natężenia Z powodu nadzwyczaj powolnego przebiegu tej części doświadczenia, ani razu nie obserwowałem całkowitego powrotu do 0, lecz przerywałem doświadczenie przed końcem.

alk.	w chw. zamkn. obw.	czas dążenia do max.	max.	cofanie się do 0
	podziałek	minut	podziałek	
$CH_3.OH$	50	60	107	po 24 godz. jeszcze 75 podz.
$C_2H_5.CH$	40	72	95	
$C_2H_5.CH_2.OH$	20	85	65	
$(CH_3)_2.CH.OH$	20	120	65	po 24 god. jeszcze 61 podz.
$C_2H_5.CH_2.CH_2.OH$	10	150	54	po 48 god. jeszcze 50 podz.
$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CH.OH$	10	240	50	po 72 god. jeszcze 40 podz.
$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$	10	330	45	po 96 god. jeszcze 40 podz.

Doświadczeń, o których w powyższem miałem zaszczyt zawiadomić, bynajmniej nie uważam za ukończone i mam zamiar prowadzić je w dalszym ciągu. Oprócz reakcyi utlenienia, do zakresu mej pracy wciągnę niektóre jeszcze inne reakcye, a przedewszystkiem działanie stężonego kwasu azotowego i mieszanin nitrujących na węglowodory aromatyczne. W tym ostatnim kierunku poczyniłem już pewne próby, które dają mi nadzieję ciekawych wyników.

4. Kornel Radziewanowski: **„Przyczynek do znajomości działania chlorku glinowego“.**

Mam zaszczyt przedstawić Szanownemu Zgromadzeniu krótki referat z pracy, znajdującej się jeszcze w druku, a której treść, pod tytułem „Przyczynki do znajomości działania chlorku glinowego“, została już wydrukowaną po niemiecku w Ogłoszeniach Akademii Umiejętności w Krakowie.

Pod wpływem chlorku glinowego otrzymujemy z chlorków lub bromków rodników alkoholowych w rozczynie benzolowym, węglowodory aromatyczne o jednym, dwóch i więcej łańcuchach bocznych. Następnie jesteśmy w stanie za pomocą chlorku glinowego rozczepiać poszczególne węglowodory, zawierające rodnie tłuszczowe, na połączenia aromatyczne o większej i mniejszej liczbie łańcuchów bocznych, albo otrzymujemy z nich związki pierścieniowe, należące do szeregu połączeń antracenowych. Chlorek glinowy jest więc czynnikiem, który umożliwia nam wykonywanie syntez lub destrukcyj, zależnie od warunków, przy których prowadzi się reakcyę. Pomijając tę rozmaitość reakcyi wywoływanych działaniem chlorku glinowego, mam zaszczyt zwrócić uwagę Szanownego Zgromadzenia na ciekawy proces, któremu ulegają węglowodory aromatyczne o dwóch i więcej łańcuchach bocznych pod wpływem chlorku glinowego w rozczynie benzolowym. Doświadczenia przeprowadzone w tym kierunku nad otrzymywaniem etylobenzolu i dwufenylometanu wykazały, że węglowodory aromatyczne o kilku łańcuchach bocznych zamieniają się w tych warunkach na węglowodory o pojedyńczym łańcuchu, który to fakt, jak następnie obaczymy, oprócz swej wartości teoretycznej, może w niektórych wypadkach posiadać jeszcze techniczne znaczenie. Mianowicie przy otrzymywaniu węglowodorów aromatycznych o jednym łańcuchu bocznym, jesteśmy w stanie zapomocą takiej destrukcyi, zwiększać często nawet znacznie, wy-

datność pierwotnej syntezy, co przy otrzymywaniu cennych węglowodorów aromatycznych jest rzeczą bardzo pożądaną. Jako przykład przytoczę tu proces otrzymywania etylobenzolu.

Działaniem 150 *gr* chlorku glinowego na mieszaninę 1 *kg* bromku etylowego z 2 *kg* benzolu otrzymałem w temp. około 7° C. 510 *gr* etylobenzolu, czyli 52% ilości teoretycznie obliczonej.

Dwuetylobenzolu	74 *gr*.
Trójetylobenzolu	51 *gr*.
Węglowodorów wrzących powyżej 220° C. . .	10 *gr*.

Wszystkie węglowodory wrzące wyżej od etylobenzolu poddałem następnie działaniem chlorku glinowego — destrukcyi, jednak wobec znacznego nadmiaru benzolu, wychodząc z założenia, że w tych warunkach odczepione rodniki etylowe utworzą z benzolem ponownie znaczną ilość etylobenzolu. W tym celu zmieszałem całą ilość wydzielonych przy powyższem doświadczeniu dwu, trójetylobenzolów i węglowodorów wrzących powyżej 220° C. z 500 *gr*. benzolu, dodałem 12 *gr*. chlorku glinowego i ogrzewałem przez 5 godzin do temp. blizkiej wrzenia benzolu. Po rozłożeniu produktu wodą, przemyciu i wysuszeniu nad chlorkiem wapniowym, otrzymałem po przeprowadzeniu cząsteczkowej destylacyi:

Etylobenzolu	188 *gr*
Dwuetylobenzolu, ...	19 *gr*.
Trójetylobenzolu	3 *gr*.
Węglowodorów wrzących powyżej 220° C. . .	5 *gr*.

Liczby te wykazują, że z pierwotnej ilości wziętych dla doświadczenia węglowodorów, przeważna ich część uległa destrukcyi na etylobenzol.

Sumarycznie otrzymałem z 1 *kg* bromku etylu:

1. Działaniem chlorku glinowego na bromek etylowego zmieszany z benzolem	510 *gr*.
2 Przez destrukcyą węglowodorów wyżej wrzących	188 *gr*.
Razem	698 *gr*. czyli

71% ilości obliczonej teoretycznie.

Mniej korzystnem okazało się zastosowanie destrukcyi przy otrzymywaniu dwufenylometanu. Z 200 *gr* chlorku benzylu, 1 *kg* benzolu i 80 *gr* chlorku glinowego otrzymałem 152 *gr* dwufenylometanu, czyli 56 pct. ilości teoretycznie obliczonej, a za pomocą destrukcyi węglowodorów wyżej wrzących działaniem chlorku glinowego w roztworze benzolowym jeszcze 19 *gr*. dwufenylometanu. Wydatność syn-

tezy wzrosła więc w tym wypadku do 63 pct. Natomiast zwiększa się znacznie wydatność tej syntezy przy użyciu znaczniejszego nadmiaru benzolu, gdyż przy użyciu 650 *gr* benzolu i 18 *gr*. chlorku glinowego na 100 *gr* chlorku benzylu otrzymałem około 111 *gr* dwufenylometanu, czyli 83 pct.

Jako produkt uboczny przy otrzymywaniu dwufenylometanu, wydzieliłem z frakcyi, wrzącej powyżej 300° C, a poniżej wrzenia antracenu, ciało stałe, krystaliczne, które się topiło w temp. 84° C. Przy bliższem badaniu okazało się, że jest ono mieszaniną dwóch izomerycznych dwubenzylobenzolów, które otrzymał już Zincke działaniem pyłku cynkowego na mięszaninę chlorku benzylu z benzolem, a Baeyer działaniem kwasu siarkowego na mieszaninę metylalu z benzolem. Za pomocą cząsteczkowej krystalizacyi najpierw z eteru, a następnie z alkoholu rozdzieliłem go na 2 izomeryczne połączenia, z których jedno krystalizowało się w blaszki i topiło w tem. 86° C. drugie w igiełki, topiące się w temp. 78° C. Przy utlenieniu α-dwubenzylobenzolu obliczoną ilością kwasu chromowego w rozczynie kwasu octowego, otrzymałem ciało, które po trzechkrotnej krystalizacyi z alkoholu, topiło się w temp. 159—160° C. Był to więc keton $C_6H_4 \begin{matrix} -COC_6H_5 \\ -COC_6H_5 \end{matrix}$, a otrzymany w ten sam sposób przez Zinckego.

Ponieważ węglowodory te tworzą się tylko w małej ilości. jako produkty uboczne przy otrzymywaniu dwufenylometanu. przeprowadziłem więc szereg doświadczeń celem wyszukania najlepszej metody ich otrzymywania. Działaniem chlorku glinowego na mieszaninę benzolu z chlorkiem benzylu w różnych stosunkach, otrzymuje się zawsze tylko mała ilość tych węglowodorów, tak samo jak i działaniem chlorku glinowego na mieszaninę 2 drobin chlorku benzylu z 1 drobiną benzolu w rozczynie dwusiarczku węgla. Najlepszy stosunkowo wydatek, otrzymałem działaniem chlorku glinowego na mieszaninę dwufenylometanu z chlorkiem benzylu. Z 30 *gr* chlorku benzylu, 150 *gr* dwufenylometanu i 7 *gr* chlorku glinowego otrzymuje się 23 *gr* dwubenzylobenzolów, czyli 37 pct ilości teoretycznie obliczonej.

Interesującą jest destrukcya dwufenylometanu i niesymetrycznego dwufenyloetanu. Pierwszy z tych węglowodorów zamienia się bowiem przy ogrzewaniu z chlorkiem glinowym na antracen, drugi na mezodwumetylohydroantracen. Ponieważ antracen tworzy się

także działaniem chlorku glinowego na α-chloroetylobenzol, jak to już wykazał Schramm, należy więc przypuszczać, że przemiana ta odbywa się w dwóch fazach, mianowicie, najpierw odczepia się od tych węglowodorów grupa fenylowa i tworzy się odpowiedni chlorek rodnika aromatycznego, a ten dopiero daje przez kondensacyę, z wydzielaniem się kwasu solnego odpowiedni węglowodór antracenowy.

Antracen tworzy się więc z dwufenylometanu według następujących wzorów:

$$C_6H_5CH_2C_6H_5 + HCl = C_6H_6 + C_6H_5CH_2Cl$$
$$2C_6H_5CH_2Cl = 2HCl + H_2 + C_{14}H_{10}$$

Mezodwumetylohydroantracen tworzy się z niesymetrycznego dwufenyloetanu, według wzorów:

$$(C_6H_5)_2 : CHCH_3 + HCl = C_6H_6 + C_6H_5CHClCH_3$$
$$2C_6H_5CHClCH_3 = 2HCl + C_{16}H_{16}$$

Fakty te tłómaczą nam, dla czego antracen tworzy się zawsze, jako produkt uboczny przy otrzymywaniu dwufenylometanu i dlaczego w ogóle węglowodory, należące do szeregu antracenu, występują niekiedy jako produkty uboczne przy otrzymywaniu węglowodorów aromatycznych metodą Friedla i Crafts'a.

Wracając jeszcze raz do dwubenzylobenzolów, przytoczę tu wyniki, które udało mi się osiągnąć w ostatnim czasie, a nieogłoszone dotychczas drukiem. Jak powiedziałem już, pierwszy raz wydzieliłem dwubenzylobenzole, jako uboczny produkt przy otrzymywaniu dwufenylometanu. Następnie otrzymałem je w większej ilości działaniem chlorku glinowego na mieszaninę chlorku benzylu z benzolem. Rozdzielenie jednak obu tych połączeń należy do robót bardzo żmudnych i wymagających wiele czasu, chodziło mi więc o wynalezienie sposobu otrzymywania izomerycznych dwubenzylobenzolów w formie pojedyńczej, tem bardziej, że miałem zamiar oznaczyć jednocześnie i budowę drobinową wszystkich tych połączeń. Dotychczasowe prace, w celu oznaczenia budowy drobinowej dwubenzylobenzolów w formie pojedyńczej nie wydały rezultatów zupełnie zadowalniających. Zincke naprzykład, przy zamianie tych węglowodorów na ketony otrzymał przy utlenieniu α-dwubenzylobenzolu, obok ketonu, małą ilość kw. parabenzoilobensoesowego, podczas, gdy połączenie β dało w tych samych warunkach małą ilość kw. ortobenzoilobensoesowego. Zkąd przypuszcza on, że weglodór α odpowiada połączeniu para, β zaś połączeniu orto. Za pomocą

redukcyi paradwubenzoilobenzolu, otrzymał Münchenmeyer, węglowodór identyczny z α-dwubenzylobenzolem. Metadwubenzoilobenzol zamienił się w tych warunkach na ciało oleiste, wrzące powyżej 300° C., którego jednak z powodu trudności, występujących przy jego oczyszczaniu bliżej nie badałem. Widzimy więc, że tylko budowa parabenzoilobenzolu, czyli α, jest dokładnie oznaczoną, podczas gdy dla orto pozostaje wątpliwą, a metadwubenzylobenzol w stanie czystym, zupełnie dotychczas nieotrzymany.

Dla oznaczenia budowy omawianych tu węglowodorów postanowiłem za punkt wyjścia wybrać izomeryczne chlorki ksylylenu, których budowa jest już dokładnie oznaczoną. Przy otrzymywaniu ich zastosowałem metodę Schramma, używaną w tym celu dla bromków ksylylenu, a polegającą na wprowadzaniu bromu, względnie chloru do odpowiednich węglowodorów pod bezpośrednim wpływem promieni słonecznych. Otrzymywanie orto i para dwuchlorków ksylylenu z ksylolów nie przedstawia przy użyciu tej metody żadnych trudności, produkt jest łatwy do oczyszczenia, a wydatek bardzo dobry. Przy otrzymywaniu jednak połączeń meta, tworzy się równocześnie spora ilość chlorków rdzeniowych, z których wydzielanie łatwo rozpuszczalnego w nich metadwuchlorkuksylylenu jest rzeczą bardzo trudną. Aby otrzymać go w stanie czystym, posługiwałem się więc jednocześnie metodą Colsona, polegająca na zamianie metadwubromkuksylylenu, który łatwiej otrzymać w stanie czystym, na odpowiedni chlorek.

Proces otrzymywania dwubenzylobenzolów polegał na działaniu chlorku glinowego na mieszaninę dwuchlorków ksylylenu w roztworze benzolowym, według równania:

$$C_6H_4\begin{array}{l}-CH_2\,\boxed{Cl\quad+\quad H}\,C_6H_5\\ -CH_2\,\boxed{Cl\quad+\quad H}\,C_6H_5\end{array}=2HCl+C_6H_4\begin{array}{l}-CH_2C_6H_5\\ -CH_2C_6H_5\end{array}$$

Reakcya przytem trwa godzin 3—4, w którym to czasie zawartość kolby musi być ustawicznie utrzymywaną w temp. 0° C. W przeciwnym bowiem razie dwubenzylobenzole ulegają natychmiastowej destrukcyi na dwufenylometan. W ten sposób otrzymałem z ortodwuchlorkuksylylenu przy destylacyi, z frakcyi powyżej 300°C. ciało stałe, które po trzechkrotnem przekrystalizowaniu z alkoholu, miało postać długich, igiełkowatych kryształków, topiło się w temp. 78° C. i było identycznem z β-dwubenzylobenzolem.

Z paradwuchlorkuksylylenu otrzymałem tą metodą ciało stałe, krystalizujące się w połyskujące łuski. P. t. 86° C. Identyczne

z α-dwubenzylobenzolem. Z metadwuchlorkuksylylenu otrzymałem w powyższych warunkach małą ilość ciała oleistego, którego bliżej jeszcze nie badałem, pozostawiając to, wraz z oznaczeniem pochodnych, opisanych tu węglowodorów, jako temat dla siebie do dalszej pracy w tym kierunku.

5. Ludwik Bruner. **„O cieple topliwości niektórych związków organicznych“.**

Wzór van't Hoffa $F = \frac{0{,}02T^2}{r}$ wykazuje związek między ciepłem topliwości i tak zwanem cząsteczkowem obniżeniem punktu krzepnięcia t. j. obniżeniem jakie wywołuje 1 *gr* cząsteczki w 100 *gr* rozpuszczalnika roztopiona. Wzór ten wyprowadzony z zasad termodynamiki doświadczalnie sprawdzony był już przez Beckmann'a, Eykmanna'a i Raoult'a. W tym samym celu zajął się był prelegent doświadczalnem określeniem ciepła topliwości niektórych związków organicznych. Otrzymałem przytem następujące liczby:

Pochodne szeregu tłuszczowego	szczawian metylowy	42,6
	kwas krotonowy	25,3
	kwas palmitynowy	39,2
	kwas stearowy	47,6
	wodnik bromalu	16.9
Pochodne szeregu aromatycznego	p. dwuchlorobenzol	29,9
	p. dwubromobenzol	20,6
	m. chloronitrobenzol	29,4
	p. chloronitrobenzol	21,4
	o. nitrofenol	26,8
	p. kresol	26,3
	azoksybenzol	21,6
	azobenzol	27,9
	p. chloroanilina	37,2
	α. naftylamina	22,3
	benzofenon	23,7
	mentol	18,9
Pochodne mieszanego typu	Kwas fenylooctowy	25,4

Nie dla wszystkich ciał, których ciepła topliwości zostały podane, znano już te obniżenia cząsteczkowe. W badaniach kryoskopijnych Eykmanna wyliczoną jest wartość F dla kw. palmitynowego stearowego, p. krezolu, azobenzolu, naftylaminy i benzofenonu. Jeżeli

z tej wartości F obliczymy w myśl wzoru vant' Hoffa ciepło topliwości i porównamy je z otrzymanemi bezpośrednio t, otrzymamy następujące wyniki:

Ciało	Wzór	Doświadczenie bezpośrednie
kw. palmitynowy	49,5	39,2
kw. stearowy	49,2	47,6
p. kresol	26,0	26,3
azobenzol	28,2	27,9
naftylamina	26,3	22,3
benzofenon	21,5	23,7

Tylko kw. palmitynowy okazuje znaczną różnicę między teoryą a doświadczeniem. Preparat ten jednak otrzymać w stanie czystym jest bardzo trudno: kwas badany przez prelegenta pochodzący z fabryki Kahlbauma zestalał się przy 55°, gdy tymczasem preparat, z którym Eykmann wykonywał swoje doświadczenia krzepnął przy 59°. Prócz tego kw. palmitynowy tak wolno krzepnie w kalorymetrze, że i wartość korektury na promieniowanie znacznie się zwiększa, co wpływa ujemnie na dokładność doświadczenia. W pozostałych wypadkach zgodność jest zupełnie zadowalniającą, w niektórych nawet niezwykle wielką.

Ilość po dziś dzień nagromadzonego materyału zbyt jest jeszcze szczupłą, aby z dokładnością wpływ budowy i składu związku na jego ciepło topliwości ocenić można. Godnem uwagi jednak jest, że wszystkie bromopochodne mają mniejsze ciepło topliwości, niż odpowiednie ciała macierzyste lub też chloropochodne.

Np. dla wodnika chloralu Berthelot znajduje 33,2
wodnik bromalu ma tylko 16,9

Również p. dwuchlorobenzol 29,9
benzol 30,0
dwubromobenzol 20,6

Colson znów znajduje dla chlorku o. ksylilenu 29
dla bromku o ., 24, 2

Dla fenolu znane jest ciepło topliwości 25 c., dla p. Bromofenolu z badań kryoskopijnych Eykmanna wynika według wzoru vant' Hoffa tylko 21,6 c. Dla p. bromotoluolu znalazł Petterson 20,1 c., wprawdzie ani dla toluolu, ani dla chlortoluolu ciepło topliwości nie jest znane, lecz przypuszczalnie nie będzie mniejszem od ciepła topliwości najbliższych jego homologów: benzol zaś ma 30 c., p. ksylol 39 c.

II. Posiedzenie dnia 24. lipca.

Przewodniczący: Prof. Dr. Julian Schramm z Krakowa i Konstanty Wiszniewski z Krakowa.

Sekretarze: Roman Załoziecki i Zdzisław Zawałkiewicz.

Przewodniczący prof. Dr. J. Schramm otwiera posiedzenie o godz. 10. Po odczytaniu i przyjęciu protokołu z ostatniego posiedzenia przedłożyli swe prace pp.:

1. Prof. Dr. Bronisław Lachowicz: **„O działaniu zasad anilinowych na benzoinę“.**

Przed dziesięciu laty otrzymał Voigt działaniem aniliny na benzoinę ciało, anilbenzoinę, które według niego powstało przez wejście drobiny aniliny w miejsce tlenu ketonowego w benzoinie:

$$C_6H_5.CH(OH).C:(NC_6H_5).C_6H_5$$

Od tego czasu przyjęło się mniemanie, że działanie zasad na benzoinę polega na wydzieleniu tlenu ketonowego w postaci wody, wskutek czego działanie zasad drugorzędnych było wykluczone. Dopiero w przeszłym roku otrzymali Bischler i Firemann działaniem aniliny na bromek desylu, ciało, o identycznych własnościach z anilbenzoiną, w którem jednak obecność grupy ketonowej była udowodnioną.

W celu dostarczenia innego dowodu identyczności tych dwóch substancyi, działał prelegent na benzoinę zasadą drugorzędną, piperidyną, która według wyobrażenia Voigt'a nie mogłaby działać na benzoinę. W temp. 180^0 w zatopionych rurach otrzymanem zostało ciało, krystalizujące w igiełkach, o stałym punkcie topienia 85^0, które po bliższem zbadaniu, okazało się produktem podstawienia grupy hydroksylowej w benzoinie przez piperydynę. Nie ulega zatem żadnej wątpliwści, że działanie zasad na benzoinę, skierowanem jest przedewszystkiem na grupę hydroksylową.

2. Prof. Dr. Bronisław Lachowicz: **„O działaniu zasad organicznych na amidy kwasowe“.**

Pojedyncze przykłady najprostszych syntez związków azotowych powstających przez wydzielenie amoniaku, znane były od dawna, jak n. p. Karbanilid, otrzymany przez Bayera przy ogrzewaniu mocznika z aniliną. Do rzędu tych syntez zaliczyć należy oksamidiny, powstające przez działanie hydroksylamlnu na amidiny, przy których tworzeniu się wydzielonym zostaje amo-

niak. Należą tu także związki azotowe o budowie hydrobenzamidu, które pod wpływem zasad pierwszo i drugorzędnych wydzielają amoniak przy współdziałaniu wodorów działającej zasady, jak to już prelegent przed kilku laty wykazał.

W celu zbadania, które związki azotowe w ten sam sposób się rozkładają pod wpływem aminów, jak też w celu poznania o ile te reakcye są ogólne dla całych grup takich związków azotowych, przedstawił prelegent wyniki badań nad grupą kwasowych amidów, tak tłuszczowych, jak aromatycznych, które poddawał działaniu zasad pierwszo i drugorzędnych, tłuszczowych i aromatycznych.

a) Wszystkie amidy kwasowe, tłuszczowe i aromatyczne, kwasów jedno i dwuzasadowych, wydzielają pod wpływem aminów tłuszczowych i aromatycznych drobinę amoniaku i tworzą związki aminów, podstawionych przez rodniki kwasowe.

b) Działanie zasad organicznych na amidy kwasowe nie jest jednakowe: podczas gdy zasady tłuszczowe, pierwszo i drugorzędne a także i piperidyna działają na amidy tylko w stanie wolnym, w postaci zaś soli działania nie wywierają, zachowują się zasady aromatyczne odwrotnie a mianowicie wydzielają one amoniak z amidów tylko wtenczas, jeżeli są użyte w postaci soli.

c) Wyjątek od tej ostatniej prawidłowości wykazują formamid i propionamid, które pod wpływem zasad wolnych a r o m a t y c z n y c h, jak i pod wpływem ich soli, wspomnianej reakcyi ulegają.

3. S t e f a n N i e m e n t o w s k i i B. O r z e c h o w s k i: **„Syntezy związków chinolinowych z kwasu antranilowego i tłuszczowych aldehydów“.**

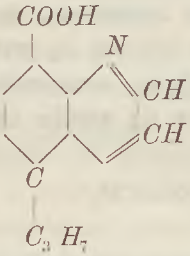
Nawiązując do prac swoich nad syntezami pochodnych chinoliny podaje referent prof. Dr. St. Niementowski wyniki nowych w tym kierunku doświadczeń przeprowadzonych wspólnie z Dr. B. Orzechowskim. Obejmują one reakcye kwasu antranilowego wobec aldehydów octowego, chloralu, propionowego i oenantowego. W dwóch pierwszych wypadkach powstają produkty zagęszczenia aldehydu i kwasu w stosunku równych drobin n. p.:

$$C_6H_4\begin{matrix}-COOH\\-NH_2\end{matrix}+COH.CCl_3=H_2O+C_6H_4\begin{matrix}-COOH\\-N=CH.CCl_3\end{matrix}$$

z tych nie wytworzono jeszcze pochodnych chinolinowych. Inaczej przedstawia się natomiast reakcya między kwasem antranilowym i aldehydem propionowym. Odbywa się w myśl równania:

$$C_6H_4\begin{matrix}-COOH\\-NH_2\end{matrix}+2CH_3.CH_2.COH.=2H_2O+H_2+C_{13}H_{13}NO_2$$

doprowadzając do o-kwasu γ-propylchinoliny



z którego z łatwością wytworzyć można γ-propylchinolinę w procesach destylacyi kwasu nad pyłem cynkowym, lub z równie dobrym wydatkiem w procesie suchej destylacyi.

O wiele bardziej skomplikowanemi są stosunki zagęszczenia kwasu antranilowego i oenantolu. Przedewszystkiem okazują się zależnymi od drobnych często zmian w sposobie uskutecznienia reakcyi. Doprowadzają do ciał empirycznego składu $C_{20}H_{38}N_2O_4$ top. 183° C; $C_{21}H_{20}N_2O_2$ top. 243°; $C_{14}H_{19}NO_2$ top. 93° C. i wreszcie $C_{14}H_{17}NO$ top. 71° C., których budowa nie jest dotąd wyjaśnioną z pożądaną ścisłością. Ku temu celowi i ku przeprowadzeniu tych ciał w proste pochodne chinoliny skierowaną jest obecnie praca autorów.

4. M. Kowalski i St. Niementowski: **„Przyczynek do znajomości kinuryny“.**

Z kwasu kinurynowego znanego ze swego występywania w moczu psa otrzymuje się w procesach suchej destylacyi kinurynę związek rozpoznany jako oxypochodny chinoliny. Bliższa budowa tego związku nie jest dotąd znaną. W nadziei syntetycznego wytworzenia kinuryny kondensowano kwas antranilowy z kwasem pyrogronowym, znaleziono, iż ciała te w alkalicznych rozczynach zagęszczają się na produkt składu $C_{10}H_9NO_4$, krystalizujący się z 2 drob. wody a top. w 175° C, który w tej temperaturze ulega dalszemu zagęszczeniu na związek $C_{10}H_7NO_3$ top. w 212°, a więc, izomer kwasu kynurynowego, związek, ktory w procesie destylacyi nad tlenkiem wapniowym daje chinolinę. W temperaturze topienia 212° przechodzi według wszelkiego prawdopodobieństwa wskutek utraty CO_2 w γ-oksychinolinę identyczną z kinuryną.

5. M. Kowalski i Niementowski: **„O amidinach kwasów antranilowych“.**

Przy sposobności doświadczeń nad produktami zagęszczeń kwasów antranilowego i pyrogronowego znaleziono, że ze zmianą warunków reakcyi ulega też zmianie istotnej jej wytwór. Operując w rozczynach wodnych lub działając bezpośrednio kwasem pyrogronowym na antranilowy otrzymuje się amidin budowy

$$\begin{array}{l} C_6H_4\begin{array}{l}-COOH\\-N=\end{array} \\ C_6H_4\begin{array}{l}-NH-\\-COOH\end{array}\end{array} C-CO-CH_3$$

rzecz z tego względu szczególniej interesująca, iż powstawanie amidinów z acidylopochodnych organicznych zasad czyniono dotąd zależnem od współdziałania czynników pochłaniających chciwie wodę.

Ciała zupełnie podobnej budowy zostały przez autorów wytworzone z kwasów antranilowego i m-homoantranilowego i bezwodnika octowego

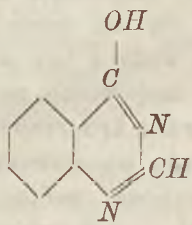
$$\begin{array}{l} C_6H_4\begin{array}{l}-COOH\\-N=\end{array} \\ C_6H_4\begin{array}{l}-NH-\\-COOH\end{array}\end{array} C-CH_3 \quad \text{i} \quad \begin{array}{l} CH_3.C_6H_3\begin{array}{l}-COOH\\-N=\end{array} \\ CH_3.C_6H_3\begin{array}{l}-NH-\\-COOH\end{array}\end{array} C.CH_3$$

i charakteryzują się one zdolnością wytwarzania wewnętrznych bezwodników:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\begin{array}{l}-COOH\\-N=\end{array} \\ C_6H_4\begin{array}{l}-N\\-CO\end{array}> \end{array} C-CH_3 \quad \text{i} \quad \begin{array}{l} CH_3C_6H_3\begin{array}{l}-COOH\\-N=\end{array} \\ CH_3C_6H_3\begin{array}{l}N\\-CO\end{array}> \end{array} C.CH_3$$

6. Stefan Niementowski: **„Syntezy związków chinazolinowych“.**

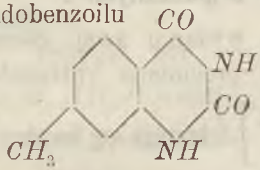
Działaniem amidów kwasów tłuszczowych na kwas antranilowy otrzymuje się z łatwością oksypochodne chinazolinów, n. p.

$$C_6H_4\begin{array}{l}-COOH\\-NH_2\end{array} + \begin{array}{l}NH_2\\ |\\ COH\end{array} = 2\,H_2O +$$ 

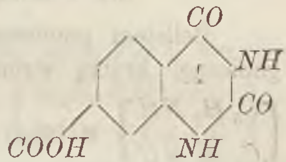
Szczególnie pomyślne wydatki nowych produktów zagęszczania

otrzymuje się przy użyciu niższych amidów szeregu homologicznego $C_n H_{2n+1} \cdot CONH_2$ n. p. formamidu i octamidu, obniżają się w miarę jak postępujemy do amidów o znaczniejszej ilości atomów C w drobinie. Wówczas odbywają się też procesy drugorzędne, doprowadzające do acidylopochodnych aniliny lub m.-toluidiny zależnie od tego czy używano kwasów antranilowego lub jego homologu, m-homoantranilowego.

Autor badał też zachowanie się niektórych ciał chinazolinowych wobec czynników utleniających. Znalazł, że oksypochodne, jak n. p. ẟ-oksychinazolina, przechodzą wówczas w dwuketochinazoliny, a więc uznany od dawna uramidobenzoyl Griessa, ciała zaś zawierające grupę CH_3 w rdzeniu benzolowym dają kwasy, n. p. z metyluramidobenzoilu



otrzymano.

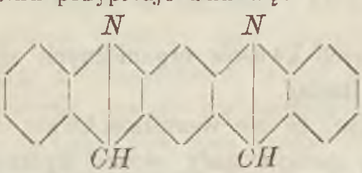


7. Stefan Niementowski **„O nowym typie ciał akridynowych“.**

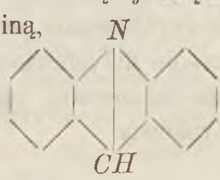
Autor komunikuje wyniki badań nad zagęszczaniem kwasu antranilowego z floroglucyną. Oddziaływanie tych ciał uwidacznia równanie:

$$2\, C_6H_4 {\begin{matrix} -COOH \\ -NH_2 \end{matrix}} + C_6H_6O_3 = 4\, H_2O + C_{20}H_{12}N_2O_3$$

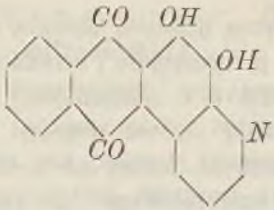
Wytwór destylowany nad pyłem cynkowym daje ciało zasadowe składu empirycznego $C_{20}\, H_{12}\, N_2$, które autor nazywa trójfendwuakridiną i któremu przypisuje budowę:



Z powodu analogii zachodzącej między wykrytym związkiem a znaną od dawna akridiną,



lub antrachinoliną, istotą macierzystą błękitu alizarynowego,



zasługuje nowe ciało nietylko w kierunku teoretycznym, lecz także ze względów praktycznych jako nowy chromogen na szczególną uwagę.

8. Józef Tuleja: **„O produktach kondenzacyi hydrazobenzolów i benzydyny z kwasami organicznymi“.**

Beilstein pomieścił w pierwszem wydaniu swej chemii organicznej krótką wzmiankę, że znana przemiana hydrazobenzolu $\left[\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix}\right]$ w benzydynę $\left[\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}\right]$ dokonuje się bardzo łatwo za pomocą kwasów mineralnych, że zaś kwasy organiczne wcale na hydrazobenzol nie działają. Wkrótce potem pojawiły się prawie równocześnie dwie prace zbijające drugie twierdzenie.

Mianowicie Dr. Stern otrzymał działaniem kwasu mrówkowego na hydrazobenzol dwuformyl-benzydynę *[B. 17 (1884) str. 379]* a E. Bandrowski działaniem bezwodnika ftalowego dwuftalylbenzydynę [B. 17 (1884) str. 1181], zaś działaniem bezwodnego kwasu szczawiowego wprawdzie nie oksalylbenzydynę, lecz produkt wzoru: $C_{16}H_{12}N_2O_4$, który uważał za pochodny benzydyny z tego względu, że przy destylacyi z pyłem cynkowym otrzymał z niego znaczniejsze ilości benzydyny.

Działanie innych kwasów organicznych na hydrazobenzol nie było przedmiotem badań.

Przypuszczając, że nie wszystkie kwasy organiczne będą się w ten sam sposób zachowywały wobec hydrazobenzolu, podjąłem to zadanie. Równolegle przeprowadzałem reakcye z benzydyną w celu ułatwienia sobie przez identyfikowanie produktów.

Oto krótkie streszczenie dotychczasowych wyników, z których szczegółowe sprawozdanie zamierzam ogłosić w Rocznikach Akademii Umiejętności w Krakowie.

Działanie kwasu szczawiowego.

Powtórzyłem najpierw reakcyę Bandrowskiego z tą odmianą, że działałem zwykłym kwasem szczawiowym na hydrazobenzol w roztworze alkoholowym ogrzewając na kąpieli wodnej. Produkt reakcyi, prawie zupełnie biały, rozpuszczał się przy ogrzewaniu z alkaliami rozcieńczonymi w większej lub mniejszej części, stosownie do krótszego lub dłuższego czasu ogrzewania. Część nierozpuszczalna przechodziła również do roztworu, ale dopiero przy dłuższem gotowaniu z bardzo silnym ługiem potasowym. Z obu roztworów wydzielała się prawie zupełnie czysta benzydyna.

W tym zatem wypadku przemiana hydrazobenzolu na benzydynę odbywa się nawet korzystniej niż przy użyciu kwasów mineralnych.

Produkt był oczywiście mieszaniną szczawianu benzydyny

$$\left[\begin{array}{l} C_6H_4\,NH_2\,COOH \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ C_6H_4\,NH_2\cdot COOH \end{array}\right] \text{ i oksalylbenzydyny } \left[\begin{array}{l} C_6H_4\,NH-CO \\ | \quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_4\,NH-CO \end{array}\right]$$

Zamierzając poznać bliżej ciało otrzymane przez Bandrowskiego przeprowadziłem jeszcze inne reakcye z kwasem szczawiowym. Wnioskując z faktów podanych poniżej, świadczących, że hydrazobenzol w wielu wypadkach — a także pod działaniem kwasów daje bardzo łatwo induliny mogłem przypuścić, że ciało Bandrowskiego, jest trudną do rozdzielenia mieszaniną indulinu z oksalylbenzydyną. W nadziei, że może ten sam indulin, czysty, da się otrzymać z azobenzolu i bezwodnego kwasu szczawiowego, przeprowadziłem tę reakcyę.

Bezwodny kwas szczawiowy działa na azobenzol przy ogrzewaniu do temp. 150^0 (i wyżej) ale bardzo trudno. Obok małej ilości indulinów rozpuszczalnych w alkoholu i kwasie octowym powstaje przytem jako główny produkt ciało ciemno-niebieskie, nierozpuszczalne w żadnym z rozczynników oprócz kwasu siarkowego zgęszczonego, nadzwyczaj trwałe nie ulegające nawet bardzo silnej redukcyi. W reakcyach jest ono bardzo zbliżone do ciała Bandrowskiego, skład chemiczny ma $C_{18}\,H_{13}\,N_2\,O_3$ — zatem tak nie wiele różniące się — co do ilości $^0/_0$ węgla od oksalylbenzydyny, że nie może dać z ostatnią mieszaniny o zawartości węgla odpowiadającej produktowi Bandrowskiego. Opisany przezemnie indulin daje przy lekkiem nagrzewaniu ze zgęszczonym kwasem siarkowym i strąceniu wodą łatwo w odczynnikach rozpuszczalny sulfo produkt wzoru $C_{18}\,N_{22}\,(HSO_3)N_2O_3$.

*

Dalej przeprowadziłem także reakcye między szczawianem metylowym i benzydyną jakoteż hydrazobenzolem.

Szczawian metylowy działa na benzydynę bardzo łatwo już przy 120°, przyczem alkohol metylowy tylko częściowo występuje. Produkt reakcyi okazał się bardzo złożonym. Znaleziono w nim:

1. Produkt słabo żółtawy, łatwo rozpuszczalny w alkoholu, bezkształtny, rozkładający się bez topienia przy ogrzewaniu ponad 170°C. o składzie chemicznym odpowiadającym wzorowi:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N{=}C-OCH_3 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_4N{=}C-OCH. \end{array}$$

2. Ciało bardzo trudno rozpuszczalne w kwasie octowym zgęszczonym, krystalizujące z tegoż w formie cienkich lśniących blaszek o bardzo wysokim punkcie topliwości odpowiadające wzorowi:

$$\begin{array}{l} C_6\,H_4\,NH.CO.CO.CH_3 \\ | \\ C_6\,H_4\,NH.CO.CO.CH_3. \end{array}$$

3. Oksalylbenzydynę.

4. Produkt nierozpuszczalny w zwykłych odczynnikach, barwy kanarkowo żółtej, dający się oddzielić od oksalylbenzydyny tylko przez ostrożną sublimacyę. Przy tej sublimacyi uchodzą także pary o woni zbliżonej do piperidynowej.

Na hydrazobenzol działa szczawian metylowy przy ogrzewaniu do 120—150° znacznie trudniej i daje z nim również produkt reakcyi dość złożony. W tym produkcie znalazłem obok znacznych ilości azobenzolu najwięcej ciała rozpuszczalnego w tych samych rozczynnikach co i azobenzol tylko znacznie łatwiej. Ciało to, krystalizujące z alkoholu w igłach żółto czerwonych a z benzolu w słupkach, na powietrzu wietrzeje i rozkłada się bardzo łatwo z wydzieleniem azobenzolu, punkt topliwości ma zmienny, wogóle wygląda na podwójne połączenie azobenzolu ze szczawianem metylowym chociaż analiza nie dała zupełnie zgodnych wyników. Również nie udało mi się znaleść tego ciała w roztworach azobenzolu ze szczawianem metylowym stojących w spokoju przez dłuższy czas.

Badań innych produktów tej kondenzacyi nie ukończyłem na razie. Przejścia z tych produktów do indulinów przez ogrzewanie wyższe, działanie kwasami, ługami i t. p. nie znalazłem.

Działanie kwasu bursztynowego.

Kwas bursztynowy działa na benzydynę bardzo łatwo przy ogrzewaniu wyżej 100^0. Po oczyszczeniu produktu reakcyi przez wygotowanie z wodą, alkoholem, eterem i benzolem pozostaje główna masa słabo różowo zabarwiona. Przez przekrystalizowanie z wielkich ilości wrzącego kwasu octowego lodowatego, otrzymuje się z niej blaszki białe drobne dwusuccinyl-benzydyny

$$\begin{array}{ll} & —COCH_2 \\ C_6H_4N & \quad | \\ | & -COCH_2 \\ & —COCH_2 \\ C_6H_4N & \quad | \\ & —COCH_2 \end{array}$$

która jest ciałem bardzo trwałem, opierającem się działaniu ługów jeszcze więcej niż oksalylbenzydyna, łatwo rozpuszczalnem w kwasie siarkowym zgęszczonym nagrzanym, łatwo dającem się nitrować na ciało czerwonej barwy (dwunitroprodukt).

W działaniu na hydrazobenzol różni się kwas bursztynowy bardzo znacznie od kwasu szczawiowego. Przy ogrzewaniu do temp. 120 do 200^0 nawet tak przy użyciu samego kwasu bursztynowego jak i zmieszanego z bezwodnikiem (przez częściowe odwodnienie) zawsze znajduje się w produkcie reakcyi stosunkowo tylko niewielką ilość dwusuccinylbenzydyny nie przekraczającą zwykle $10^0/_0$

Obok wielkich ilości azobenzolu (czasem do połowy na wziętą ilość hydrazobenzolu) znajdowałem zawsze niewielkie ilości indulinów w alkoholu łatwo rozpuszczalnych, którymi na razie się nie zajmowałem. Jako główny produkt reakcyi zwłaszcza przy użyciu kwasu bursztynowego. częściowo odwodnionego, występuje tu ciało łatwo rozpuszczalne w wodzie i w innych odczynnikach krystalizujące z wody w formie blaszek schodkowato zrośniętych topiących się przy 147^0 C. o składzie chemicznym odpowiadającym wzorowi dwufenylorto-piperazonu z jedną drobiną wody:

$$\begin{array}{l} C_6\,H_5\,NCO.CH_2. \\ \;|\qquad\;\; | \\ C_6\,H_5\,N.CO\,CH_2.N_2 \end{array} + H_2O$$

Ta jedna drobina wody oddziela się przy ogrzewaniu dość trudno i zupełnie dopiero przy $140—150^0$ tak, że możnaby przypuścić, iż budowa badanego ciała jest następująca

$$\begin{array}{l} C_6H_5N.CO.CH_2CH_2COOH \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5NH \end{array}$$

jednakże ciało to nie ma wcale własności kwasowych.

Działanie kwasu octowego.

Działaniem kwasu octowego lodowatego na benzydynę powstaje jak wiadomo dwuacetylbenzydyna i monoacetylbenzydyna (p. topl. 199°). Nieznane były dotąd wyżej acetylowane benzydyny, mianowicie trój i tetra acetylbenzydyna. Chcąc się upewnić czy w złożonym produkcie reakcyi, jaki otrzymywałem działaniem kwasu octowego na hydrazobenzol nie znajdują się przypadkiem wyżej acetylowane produkty benzydyny otrzymałem najpierw trój i czworoacetylbenzydynę. Powstają one łatwo przy ogrzewaniu benzydyny w rurach zatopionych z bezwodnikiem octowym do temperatury 210° przez 5—6 godzin. Obydwa ciała są pod względem własności fizycznych do siebie zbliżone, rozpuszczalne w różnych rozczynnikach oprócz wody.

Trójacetylbenzydyna topi się przy 215—216° C. a o jeden lub dwa stopni wyżej rozkłada się na dwuacetylbenzydynę i wogóle jest ciałem łatwo się rozkładającem. Czworo-acetylbenzydyna jest ciałem znacznie trwalszem i topi się przy 176°.

Kwas octowy lodowaty działa na hydrazobenzol dość trudno. Przy ogrzewaniu na kąpieli wodnej przemienia go w przeważnej ilości na azobenzol. Przy kilkugodzinnem gotowaniu roztworu hydrabenzolu w kwasie octowym lodowatym otrzymuje się produkt reakcyi ciemno zabarwiony w którym znalazłem następujące ciała:

1. Dwuacetylbenzydynę zmieszaną z wielkimi ilościami ciała indulinowego barwy niebieskiej. To ciało indulinowe jest prawie wcale nierozpuszczalne w zwykłych rozpuszczalnikach i również jak przy reakcyi kwasu szczawiowego, nie dające się łatwo oczyścić od dwuacetylbenzydyny. Rozpuszcza się w zgęszczonym kwasie siarkowym, ale tę samą własność ma także dwuacetylbenzydyna, tak że po strąceniu wodą znowu obydwa ciała razem opadają. Z tego powodu indulin ten nie był jeszcze dotąd analizowany.

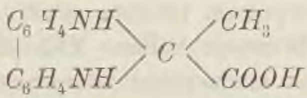
2. Induliny łatwo rozpuszczalne w alkoholu. Z tych udało mi się wydzielić jeden krystalizujący z alkoholu po długiem staniu w formie długich igiełek ciemno niebieskich połyskujących topliwych przy 182°, których skład chemiczny odpowiada wzorowi sumarycznemu $C_{22} H_{19} N_3 O_2$.

3. Azobenzol i znaczne ilości jakiejś zasady połączonej z kwasem octowym w sól łatwo rozpuszczalną w alkoholu. Przez ogrzewanie z kwasem solnym, powstaje sól kwasu solnego tej samej zasady bardzo łatwo rozpuszczalna w wodzie. Przy rozłożeniu ługami

wydziela się zasada w formie białych kłaczków, które jednakże bardzo szybko się rozkładają, dając maź ciemną, będącą mieszaniną indulinów i znacznych ilości aniliny. Analizy soli kwasu octowego jakoteż soli kwasu solnego nie dały wcale zgodnych wyników: że zaś oczyszczenie samej zasady jak dotąd zupełnie się nie udało — nie mogę na teraz nic pewnego powiedzieć. Będzie to niezawodnie produkt przejściowy do indulinów.

Działanie kwasu pyrogronowego.

Kwas pyrogronowy działa na benzydynę samą jak i w roztworach silnie nie swą grupą kwasową lecz ketonową w przeważnej ilości. Otrzymuje się produkt kondenzacyi barwy czerwonej; trudno rozpuszczalny w rozczynnikach zwykłych — bardzo łatwo rozpuszczalny w alkaliach z wytworzeniem soli bezpostaciowych. Przy ogrzewaniu ponad 180⁰ produkt ten ulega powoli rozkładowi z wydzieleniem kwasu węglowego i przechodzi w ciało pozbawione własności kwasowych. Skład chemiczny odpowiada wzorowi:

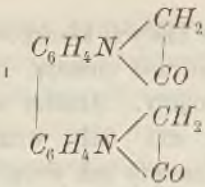


Na hydrazobenzol w roztworze alkoholowym działa kwas pyrogronowy bardzo trudno, jednakże przy polaniu hydrazobenzolu kwasem pyrogronowym następuje bardzo gwałtowna reakcya z silnem rozgrzaniem. W produkcie reakcyi znajduje się w głównej ilości produkt powyżej opisany, a oprócz tego ciało dające się wyciągnąć kwasem octowym lodowatym, posiadające barwę czerwoną znacznie żywszą niż produkt powyższy, topiące się przy 160^0 i posiadające skład chemiczny odpowiadający wzorowi:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N-CO\,COCH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5N-CO\,COCH_3 \end{array}$$

Działanie kwasu chlorooctowego.

Głównym produktem bardzo żywej reakcyi między kwasem chlorooctowym i benzydyną jest ciało białe prawie nierozpuszczalne w rozczynnikach, nadzwyczaj trwałe, posiadające bardzo wysoki punkt topliwości a skład chemiczny odpowiadający wzorowi



Na hydrazobenzol działa kwas chlorooctowy również bardzo żywo przyczem kondenzacya następuje przez wystąpienie kwasu solnego. Przemiana na benzydynę odbywa się tu tylko w bardzo małej ilości. Główny produkt kondenzacyi jest jak przypuszczam wzoru:

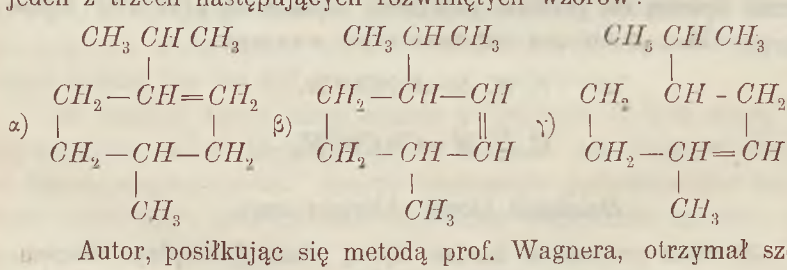
$$\begin{array}{c} C_6H_5N.CH_2COOH \\ | \\ C_6H_5N.CH_2COOH \end{array}$$

jednakże tak nietrwałym, rozkładającym się w ciała maziste i żywicowate, że nim zdołałem go nieco oczyścić zupełnie się rozłożył. Nawet sole jego są nietrwałe chociaż powolniej nieco się rozkładają.

9. Stanisław Tołłoczko: **„O utlenieniu mentenu“.**

Praca, objęta powyższym tytułem, miała na celu: 1. rozszerzenie prawa prof. Wagnera (Ber. XXI. 3360 i XXIII. 2307) o przebiegu utleniania nienasyconych związków węglowych na związki o cyklicznej budowie, zawierające podwójne wiązanie w środku zwartego łańcucha węglowego; 2. określenie dokładnie budowy mentenu na drodze utleniania go za pomocą 1% wodnego roztworu nadmanganianu potasowego.

Dla mentenu, związku pochodnego od mentolu $C_{10}H_{19}OH$, w czasie, gdy obecna praca podjętą została, można było stosować jeden z trzech następujących rozwiniętych wzorów:



Autor, posiłkując się metodą prof. Wagnera, otrzymał szereg kolejno po sobie następujących produktów, które odpowiadają li tylko wzorowi pierwszemu, mianowicie:

1. *Mento-glykol* o składzie $C_{10}H_{18}(OH)_2$ w dwóch fizycznych odmianach: *a)* płynnej, destylującej się w granicach $128—133^0$ przy

13,5 *mm* ciśn. *b)* krystalicznej o temp. topliwości 76,5—77°. Alkoholową funkcyę obu tych odmian cechują następujące pochodne:

a) jednoctan mentenglykolu o składzie

$$C_{10}H_{18}(OH)(OCOCH_3),$$

destylujący się w granicach 160–165° przy 19,20 *mm* ciśnień.

b) dwuoctan-mentenglykolu o składzie $C_{10}H_{18}(OCOCH_3)_2$ z temp. wrzenia 165—172° przy 19—20 *mm* ciśnienia.

c) produkt dehydratacyi mentenglykolu, otrzymany działaniem kwasu siarkowego, znany już uprzednio menton (Beckmann Ann. 250) o temp. wrz. 205—209, mianowicie w jego prawoskrętnej odmianie.

2. *Ketono-alkohol* o składzie $C_{10}H_{17}O(OH)$ destylujący się przy 104,5—105,5° i 13,5 *mm* ciśń. Jego charakter chemiczny określają następujące pochodne:

a) Uretan otrzymany działaniem izosinianu fenylowego posiadający skład: $C_{17}H_{23}NO_3$ ciało to jest krystaliczne o temp. totopliwości 155–157°.

b) Oksym odpowiedni ze wzorem $C_{10}H_{19}NO_2$. z temp. topl. kryształów 132—133°. destylujący się przy 160° i przy 13 *mm* ciśn.

3. *Szereg kwaśnych produktów* powstałych wskutek rozszczepienia pierwotnej cząsteczki, mianowicie:

Ketono-kwas o składzie $C_{10}H_{18}O_3$, jest to kwas: γ-izobutyryl-β-metylo-walerjanowy, znany już uprzednio (Arth. Ann. Ch. Phys. 1886, ser. 7) (Meilender Inaug. Dissert. Breslau 1887), a przez autora stwierdzony na podstawie analiz i własności chemicznych wolnego kwasu i odpowiednich soli.

b) Nielotny kwas dwuzasadowy, odpowiadający wzorowi $C_7H_{11}O_4$ ze wszystkiemi cechami kwasu β-metyloadipinowego (Arth.-Ibid., Semmler. Ber. XXV, 3516).

c) Wreszcie stwierdzoną została obecność kwasów lotnych: octowego i mrówkowego.

Badania produktów utleniania prowadzone były przez autora z możliwą dokładnością, mimo to jednak autor nie zdołał zauważyć i wykryć pochodnych, odpowiadających wzorowi (β) lub (γ), n. p. dwuketonu o składzie $C_{10}H_{16}O_2$. Z danych tych wyprowadza on dla mento-mentenu wzór (α). co w zupełności zgadza się ze wzorem prof. Baeyer'a (Ber. XXVI, 820–826 i XXVI, 2267—2271), otrzymanym na drodze wręcz odmiennej, a podanym w czasie, gdy obecna praca była już na ukończeniu.

10. Stanisław Tołłoczko: **„O działaniu kwasu siarkowego na mentol“.**

Poszukując najodpowiedniejszą metodę otrzymywania mentenu z mentolu, autor wybrał pierwotnie działanie stężonego kwasu siarkowego. Tworzenie się mentenu z mentolu pod wpływem tego czynnika podanem było w literaturze przez kilku autorów; mianowicie Waltera (Ann. 32, 288), Beckmanna (ibid. 250, 358), wreszcie potwierdzonem zostało przez Brühla, w jego pracy nad terpenami i ich pochodnymi. (Ber. XXV. 142). Ponieważ przy działaniu kwasu siarkowego reakcya ma przebiegać przy zwykłej temperaturze autor oddał jej pierwszeństwo przed innemi. Wbrew jednak oczekiwaniom powstały produkt nie był mentenem, chociaż posiadał temperaturę wrzenia w zupełności mu odpowiadającą, mianowicie 168--169^0 przy 760*mm* ciśnien. Bliższe badanie otrzymanego produktu, jako to dokładna analiza i zachowanie się wobec działania nań bromu lub roztworu nadmanganianu potasowego, stwierdziły najwymowniej, że jest to węglowodór o składzie $C_{10}\,H_{20}$, posiądający wszystkie cechy polimetylenowych węglowodorów. Jest to więc ciało, odpowiadające budowie heksahydrocymolu, znane już uprzednio i opisane przez innych badaczów, zawsze jednak otrzymywane nie z mentolu. Tylko Berkenheim (Ber. XXV, 688) w pracy swej nad mentolem podaje, że przy działaniu nań jodowodoru w rurach zatopionych, powstaje węglowodor $C_{10}\,H_{20}$. Praca ta ogłoszoną została jednocześnie z tymczasowem zawiadomieniem o niniejszem spostrzeżeniu w dzienniku Ross. Fizyko.-Chemiczn. Towarz. r. 1892 182 i 250.

Tak więc powstanie węglowodoru $C_{10}\,H_{20}$, przy działaniu kwasu siarkowego na mentol może być przedstawione za pomocą następującego równania: $C_{10}\,H_{19}\,OH + H_2 = H_2\,O + C_{10}\,H_{20}$ t. j. ma tu miejsce redukcya, nie zaś dehydratacya mentolu.

Powstały węglowodór $C_{10}\,H_{20}$ (możnaby go nazwać mentanem) nie jest jednak jedynym produktem powyższego procesu; autor miał możność skonstatować, że procesowi redukcyi towarzyszy tu równolegle idący proces utleniania: w pośród produktów reakcyi wykrył on obecność kwasu sulfo-cymolowego, mianowicie w postaci soli barowej.

Z surowego zaś produktu działania kwasu siarkowego na mentol, oprócz mentanu, autor wydzielił również wyżej wrzący

produkt 178 - 180° przy 12,5 *mm* ciśnienia, dotychczas jednak bliżej go nie badał. Prawdopodobnie jest to zpolimeryzowany menten.

Obecnie bada autor działanie w analogicznych warunkach kwasu siarkowego na borneol: $C_{10} H_{17} OH$, przyjmując, że reakcya będzie i tu przebiegać w powyższym kierunku, t. j. w kierunku tworzenia się węglowodoru $C_{10} H_{18}$, a więc izomeru mentenu. Dotychczas jednak mógł stwierdzić to próbnie, otrzymał bowiem z jednej strony odpowiedni do mentanu, węglowodór, który bromu nie przyłącza; z drugiej zaś sulfo-cymolowy kwas w postaci soli barowej. Dalsze badania prowadzą się obecnie.

Do otrzymywania zaś mentenu autor zastosował metodę prof. Wallacha, podaną przez niego dla kamfenu, mianowicie tworzenie chlorku-mentylu za pomocą PCl_5 i odczepienie od tego ostatniego chlorowodoru przez ogrzewanie z aniliną. Wydatność produktu przy stosowaniu tego sposobu jest nadzwyczaj znaczna: 100 *gr* mentolu dają 90 *gr* $C_{10} H_{19} Cl$, skąd otrzymuje się 66 *gr* mentenu o temperaturze wrzenia 166,5—168,5°.

11. Prof. Dr. Władysław Niemiłowicz: **„O curolach t. j. nowych związkach działających na sposób „curare“ ze stanowiska chemicznego“.**

Przewodniczący zamyka posiedzenie o godz. 12.

III. Posiedzenie dnia 25. lipca 1894.

Przewodniczący: Prof. Dr. Bronisław Radziszewski Prof. Dr. Ernest Bandrowski.

Sekretarze: Dr M. Kowalski i Antoni Ehrbar.

Przewodniczący prof. Dr. Radziszewski otwiera posiedzenie o godz 9 rano. Po odczytaniu i przyjęciu protokołu z ostatniego posiedzenia, przedłożyll swe prace pp.:

1. Bronisław Pawlewski: **„O rozpuszczalności pewnych ciał organicznych“.**

Carnelley i Thomson w pracy ogłoszonej w Journal of the chemical society. T. 53 str. 786 badając rozpuszczalność: $m\ C_6 H_4.NH_2.NO_2$ i $p-C_6 H_4 NO_2 \cdot NH_2$ w rozmaitych płynach, przy jednej i tej samej temperaturze, zauważyli: 1. że $m-C_6 H_4.NO_2.NH_2$ sumarycznie jest łatwiej rozpuszczalną, niż $p-C_6 H_4 NO_2 NH_2$; 2) że stosunek rozpuszczalności $m-C_6 H_4 NO_2 NH_2$ do rozpuszczalnosci $p-C_6 H_4 NO_2 NH_2$ w tymże płynie daje ilość stałą, średnio

=1,29 i zależność tę wyrażają wzorem:

$$\frac{\text{Rozpuszczalność } A \text{ w jakimbądź płynie}}{\text{Rozpuszczalność } B \text{ w tymże samym płynie}} = \text{Const.}$$

Prelegent, zajmując się niektóremi reakcyami ortonitroaniliny, $o\text{-}C_6H_4NO_2.NH_2$, zauważył, że jestto ciało nadzwyczaj łatwo rozpuszczalne w niektórych płynach, co wzbudziło podejrzenie, że powyższe prawo Carnelley'a i Thomsona nie stosuje się dla $o\text{-}C_6H_4.NO_2\,NH_2$. Bliższe oznaczenia rozpuszczalności wątpliwość tę całkowicie uzasadniły, otrzymano bowiem liczby:

100 cz. rozpuszczalnika przy 20° C. rozpuszcza x części izomerycznych nitroanilin.			
	orto	meta	para
Wody	0,051	0,114	0,077
$CH_3\,OH$	30,35	11,06	9,59
$C_2\,H_5\,OH$	19,46	7,05	5,84
$n.\,C_3\,H_7\,OH$	12,94	5,65	4,35
$iz.\,C_4\,H_9\,OH$	8,66	2,64	1,91
$iz.\,C_5\,H_{11}\,OH$	11,68	8,51	6,29
eter	35,99	7,89	6,10
$C_6\,H_6$	16,04	2,45	1,98
$C_6\,H_5\,CH_3$	6 63	1,71	1,31
$C_6\,H_3\,(CH_3)_3$	7,83 ?	1,15	0,90
$CH\,Cl_3$	27,86	3,01	2,31
CS_2	2,06	0,33	0,26
$C\,Cl_4$	1,18	0,21	0,17
	Pawlewski	Carnelley i Thomson	

Z otrzymanych wyników autor wnioskuje:

1. że prawo Carnelleya i Thomsona w odniesieniu do ortonitroaniliny nie może być zastosowanem; 2. z pomiędzy trzech izomerów nitroaniliny najłatwiej jest rozpuszczalny ortoizomer, a najtrudniej paraizomer: że pomiędzy rozpuszczalnością ortonitroaniliny i dalszych jej izomerów nie zachodzi żadne ścisłe prawo jak to podają Carnelley i Thomson dla meta i paranitroaniliny. Prelegent zamierza w tym kierunku prowadzić dalsze badania.

Następnie przytacza prelegent dane, otrzymane przez niego dla rozpuszczalności kwasu sulfanilowego p. $C_6 H_4 SO_3 H.NH_2$ w wodzie przy różnych temperaturach. Dane te są:

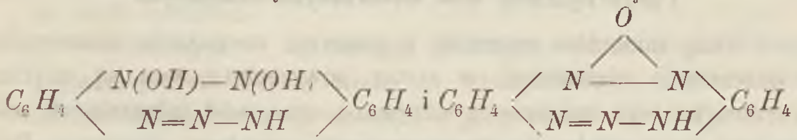
t^0	100 cz roztworu zawierają kwasu sulfanilowego	100 cz rozpuszcza kwasu sulfanilowego	1 cz kwasu sulfanilowego wymaga do rozpuszczenia części wody
0^0	0,570 cz	0,574 cz	174,2 cz.
10^0	0,745	0,751	133
20^0	1,110	1,13	88,5
30^0	1.380	1,41	70,9
40^0	1,64	1,67	59,8
50^0	2,39	2,46	40,7
60^0	3,06	3,15	31,8
70^0	3,78	3,93	25,4
80^0	4,23	4,41	22,6
90^0	4,77	5,00	20,0
100^0	5,59	5,92	16,9

Dla kwasu tego otrzymał poprzednio L i m p r i c h t (Annalen 177, 76) przy 6^0 C. liczbę = 0,592 cz. na 100 cz wody, S c h m i d t (Annalen 120, 134), że przy 10^0 1 cz. kwasu wymaga 182 cz. wody, J a n o w s k y (Monatshefte 3, 238), że przy 10^0 1 cz. kwasu wymaga 166 cz. wody do zupełnego rozpuszczenia.

W końcu prelegent opisuje metodę, według której przeprowadził oznaczenia rozpuszczalności powyższych ciał.

2. B r. P a w l e w s k i: **„O redukcyi dwunitrodwuazoamidobenzolów".**

Działając na $p-NO_2C_6H_4N{=}N-NH\,C_6H_4NO_2$ alkoholowym roztworem KOH otrzymał autor dwa ciała budowy:



ciało pierwsze topi się przy 224—226° z rozkładem, ciało drugie rozkłada się przy 255 260° bez topienia. Ciało pierwsze przechodzi w ciało drugie. (Berichte 1894. 1565).

Przy działaniu chlorku ftalowego na meta i paradwunitrodwuazoamidobenzole powstają nitroftalanile $C_6H_4 \begin{matrix} / CO \diagdown \\ \diagdown CO / \end{matrix} N C_6 H_4 NO_2$.

Paranitroftalanil przedstawia ciało białe topiące się przy 263°, nadzwyczaj trudno rozpuszczalne; metanitroftalanil jest ciałem krystalizującem w igiełki, topiącem się przy 242—244°. Metanitroftalanil był już poprzednio otrzymany przez Gabriela przy reakcyi stapiania

$$C_6H_4 \begin{matrix} / NO_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} / CO \diagdown \\ \diagdown CO / \end{matrix} O = H_2O + C_6H_4 \begin{matrix} / CO \diagdown \\ \diagdown CO / \end{matrix} NC_6H_4NO_2.$$

Prelegent okazał, że chlorek ftalowy na wszystkie trzy nitroaniliny działa w dwóch kierunkach: albo

$$2 NO_2 C_6 H_4 NH_2 + C_6 H_4 \begin{matrix} / CO\,Cl \\ \diagdown CO\,Cl \end{matrix} =$$

$$= 2HCl + (NO_2 C_6 H_4 NH)_2 \begin{matrix} CO \diagdown \\ CO / \end{matrix} C_6 H_4$$

przyczem powstają odpowiednie nitroftalanilidy: albo reakcya idzie w myśl wzoru:

$$NO_2 C_6 H_4 NH_2 + C_6 H_4 \begin{matrix} / CO.Cl \\ \diagdown CO.Cl \end{matrix} =$$

$$= 2HCl + C_6 H_4 \begin{matrix} / CO \diagdown \\ \diagdown CO / \end{matrix} N C_6 H_4 NO_2$$

dając początek nitroftalanilom, podobnie jak przy reakcyi Gabriela.

Nitroftalanilidy topią się: orto — 183—185°
meta — 232—234°
para — 232—234°

Przy produkcie meta można przypuszczać przegrupowanie w drobinie — co jednak nie jest jeszcze udowodnionem.

Nitroftalanile topią się orto — 200—202°
meta — 242—244°
para — 262—264°

3. Zdzisław Kłossowski Mag. farm.: **„W sprawie badań i przyrządzania wód mineralnych sztucznych“.**

Wody mineralne sztuczne, w państwie rosyjskiem, mianowicie w guberniach zachodnich, w coraz powszechniejszem są użyciu, a przyczyną tego znacznie wygórowana cena wód mineralnych naturalnych w stosunku do otrzymywanych sposobem sztucznym. Dotąd, przemysł w tym kierunku koncentruje się przeważnie w Warszawie, gdzie zasób środków materyalnych pozwala na zakup od-

powiednich przyrządów. Nie wchodzę w to, jakie są metody ogólne otrzymywania wód tych w Warszawie; są to rzeczy zresztą mi nieznane, ze względu na brak odnośnych publikacyi, chcę tylko zwrócić uwagę na możność wyrabiania wód sztucznych na prowincyi i konieczność zastosowania w tym celu racyonalnej metody. Aparaty do tego służące łatwo uzyskać, przerabiając stare, bezużyteczne, stosunkowo nie wielkim kosztem. Do aparatów takich konieczny jest solucyjnik i wentyl do odpowietrzania maszyny, do której przystosowana za pomocą rurki gumowej takaż szklana, dobrze się nadaje do napełniania względnie przepłukiwania butelek kwasem węglowym z saturatora. Dobrze jest wody przygotowywać, wlewając roztwory soli do saturatora przez solucyjnik, ewentualnie jednak można się bez tego ostatniego obyć, co ma nie małe znaczenie w drobnym przemyśle wyrobu wód mineralnych sztucznych, kiedy się naraz zaledwie kilka lub kilkanaście butelek ściąga.

Hirsch w swojem dziele „o wodach mineralnych sztucznych", wydanem w języku niemieckim, zaleca dodawanie soli arsenowych i żelazowych bezpośrednio do butelek, dlaczegożbyśmy nie mogli i innych soli w ten sposób do butelek dodawać. Przedstawia to znakomite udogodnienie przy wyrabianiu wód na małą skalę, ze względu na konieczność ściągania wód przy saturatorze wypełnionym wodą przynajmniej do połowy, gdyż wtedy nagazowanie wody jest łatwiejsze. Przytaczam wyniki własnych obserwacyi przygotowanych przezemnie wód, po upływie jednego tygodnia do trzech:

Karlsbad — zupełnie klarowna.

Marienbad — nieznaczny męt.

Vichy — bardzo nieznaczny męt.

Emms Kraenchen — zupełnie klarowna.

Obersalzbrunn — klarowna, nieznaczny męt.

Vichy drugi raz przygotowana — klarowna.

Bilińska — klarowna, osad bardzo nieznaczny, przylegający do ścian naczynia.

Wildungen — ta butelka, do której dodano węglan magnowy krystaliczny roztarty z wodą, po zamięszaniu — silnie mętna, te zaś butelki, do których dawano węglan magnowy kryst. w proszku najmielszym, przed samem ściągnięciem — słaby osad, jak w wodzie naturalnej, po zamięszaniu — opalizacya.

Obersalzbrunn drugi raz przygotowana — klarowna, nieznaczny osad krystaliczny, znikający prawie po zakłóceniu.

Kissingen — osad brunatnawy, po skłóceniu wyraźna opalizacya.

Kissingen — drugi raz przygotowana (przy $5\frac{1}{2}$ atm,) — osad znacznie mniejszy, po skłóceniu -- słaba opalizacya.

Co do metody postępowania, to podręcznik Goldberga wydany w 1892 r. podaje tylko analizy wód, a nawiasem mówiąc, bez uwzględnienia wód naszych krajowych; w podręcznikach Kornowskiego i Hirscha zamieszczone są tablice, gdzie cyfry w dwóch kolumnach przedstawiają analizę wód normalną i mineralną. Ta ostatnia stanowi zasługę Dra Raspe'go, który zestawiając odpowiednio kwasy i zasady, tem samem ułatwia znacznie zadanie, przedmiotu jednak w zupełności nie wyczerpuje przez brak odpowiedniego, że się tak wyrażę, przygotowawczego planu działania. Jedynie Hager w swem „Handbuch der pharmazeutischen Praxis" podaje sposoby przyrządzania roztworów, co w praktyce ma doniosłą wartość, choć nie łączy soli między sobą, lecz poprzestaje na pojedyńczych mięszaninach, któreby można nazwać solucyami pierwotnemi, macierzystemi. Mojem zadaniem jest z tych solucyi pierwotnych, przez odpowiednie kombinacye, wytworzyć wtórne, które winny być tak przygotowane, aby najlepiej nadawały się do naszych celów, a ilość ich ograniczała się do minimum.

Nad użycie węglanu sodowego przekładam dwuwęglan, który radzę rozpuszczać w stosunku 1 : 16.

Żelazo, w braku odpowiednich tanich aparatów do wytwarzania dwuwęglanu tegoż w roztworze, radzę używać w postaci siarkanu krystalicznego osadzonego alkoholem, w roztworze zakwaszonym kwasem siarkowym, lub tam, gdzie tego potrzeba, w postaci chlorku.

Niektórzy radzą dodawać kilka miligramów kwasu cytrynowego na butelkę, w celu zapobiegania utlenieniu się soli żelazawej, z doświadczeń jednak moich przekonałem się, że dodatek ten nie ma znaczenia, owszem sól żelazawa łatwiej utlenia się w obecności kwasu cytrynowego, aniżeli siarkowego — w roztworze wodnym nienasyconym CO^2.

Jak dalece kwas siarkowy konserwuje solucyę soli żelazawej niech służą następujące doświadczenia:

Odważono $FeSO_4 + 7$ *aq.* 0,36, H_2SO_4 rozc. (1 : 5) $2\frac{1}{2}$ cm^3 wody 140 cm^3.

Spotrzebowano na 30 cm^3. $KMnO^4$ 1 : 2000:

Dnia 21. maja — 19 cm^3.
Dnia 23. maja — 19 cm^3.
Dnia 26. maja — 21 cm^3.
Dnia 2. czerwca — 21 cm^3.

W ostatnich dwóch wypadkach wyszło na tę samą ilość soli żelazawej 2 cm^3 więcej roztworu $KMnO^4$ dlatego, że przy chwilowym braku kameleonu chem. czystego, zmuszony byłem użyć inny, mniej czysty.

Z drugiej solucyi przygotowanej w tym samym, jak wyżej stosunku, na 30 cm^3 płynu spotrzebowano $KMnO^4$—1:2000

Dnia 23. maja 19 cm^3 (Kameleon chem. czysty).
Dnia 26. maja 21 cm^3 }
Dnia 2. czerwca 21 cm^3 } Kameleon mniej czysty.
Dnia 8. czerwca 19,4 cm^3 }

Badanie kolorymetryczne wykazało 0.0004 przybliżenie czystego żelaza w 100 cm^3 czyli prawie 1% żelaza wyżej utlenionego w solucyi badanej 8. czerwca.

Solucya soli żelazawej z proszkiem żelaza również dobrze konserwuje się, z tą różnicą, że, o ile tam, w miarę utleniania wyższego, zmniejsza się ilościowo tlenek żelazawy. o tyle tutaj, w miarę ubywania tlenku żelazawego, również ubywa i tlenek żelazowy. Przykłady następujące to wyjaśnią.

Odważono ściśle po 1 gramie $FeSO^4+7\,aq.$ do fijolek, zawierających: jedna 250 cm^3 wody, zakwaszonej kwasem siarkowym, druga 250 cm^3 wody, do której dodano 4,0 czystego żelaza w proszku.

Z powyższych solucyi odmierzano do badania po 20 cm^3 rozcieńczano 100 cm^3 wody, w której się znajdowało 20 cm^3 H^2SO^4 rozc.

1. Solucya zakwaszona: dnia 5. lipca.

Spotrzebowano $KMnO^4$ 1:1000, 22,9 cub.

Zabarwienie z Rodankiem amonu = mniej 0,005 siarkanu w 100 cm^3 więcej 0,003.

Dnia 10. lipca. Spotrzebowano $KMnO^4$ — 22,3 cm^3 Zabarwienie = 0,005

Dnia 15. lipca. Spotrzebowano $KMnO^4$ — 22,2 cm^3 Zabarwienie = 0,007.

2. Solucya z proszkiem żelaza:

Dnia 5. lipca. Spotrzebowano $KMnO^4$ — 22,5 cm^3 Zabarwienie = 0,0005.

Dnia 10. lipca. Spotrzebowano $KMnO^4$ — 21,9 cm^3 Zabarwienie = mniej 0,0005.

Dnia 15. lipca. Spotrzebowano $KMnO^4$ — 21,7 cm^3 Zabarwienie prawie żadne.

Sole $NaHCO^3$ i Na^2SiO^3 można łączyć w roztworze; dodatek $MgSO^4$ na razie nie przeszkadza, prędzej jednak lub później klarowność znika, dlatego też $MgSO^4$ w roztworze powinien stanowić solucyę samoistną. $MgSO^4$ i $FeSO_4 + 7$ aq. w wodzie słabo zakwaszonej kw. siark. utrzymują się dobrze.

Chlorki alkaliczne i ziem alkalicznych można wzajemnie łączyć w roztworze i dodawać je należy na samym końcu i w chwili ściągania wody do butelek.

Mając solucye wtórne gotowe, manipulacya z niemi łatwiejsza, jak przy użyciu solucyi pierwotnych, przytem czasu znacznie mniej się traci, a czynnik ten ważną rolę odgrywa, im króciej bowiem solucye zostają z sobą w zetknięciu, tem lepiej.

Zbyt mało mam danych dla wyprowadzenia stałych reguł, to pewne jednak, że prace nad roztworami solnemi w zastosowaniu do wyrobu wód mineralnych sztucznych, mogą obfity plon wydać w kierunku umiejętnego przygotowania tychże. Na dowód, jak dalece prace tego rodzaju przydać się mogą, przytaczam fakt zgalaretowacenia solucyi złożonej, zawierającej między innemi kwas krzemowy, która, bądź co bądź, winna była pozostać klarowną. Dalej wymienię wodę Wildungen z dodaną magnezyą, przygotowaną na poczekaniu i taką, do której dodawano węglan magnowy kryst. $MgCO^3 + 3$ aq. Pierwsza nie różniła się od naturalnej pod względem klarowności, druga zaś osadzała, wzgl. nie rozpuszczała dokładnie dodanego węglanu. Te grupy solucyi, jakie przygotowywałem, różnie się zachowują względem czynników takich, jak powietrze, światło, ciepło i czas. Jedne z nich posiadają pewną — odporność i żadnych zmian nie zdradzają swoim zewnętrznym wyglądem, inne natomiast, mętnieją lub też opalizują tylko, przez sączek przechodzą łatwiej lub trudniej i przedstawiają dla zarodków, unoszących się w powietrzu więcej lub mniej sprzyjający grunt do ich rozwoju.

Podaję dla przykładu parę ugrupowań, nadmieniając, że zaledwie dla kilku wód ułożyłem solucye wtórne, i tak dla Bilińskiej:

Sol. 1. $NaHCO^3$, Na^2SiO^3

Sol. 2. K^2SO^4, $MgSO^4$, Na^2SO^4

Sol. 3. $FeSO^4 + 7$ aq. zakwaszona H^2SO^4

Sol. 4. $LiCl$, $CaCl^2$, woda wapienna.

W porządku wymienionym dodają się solucye do butelek, z bacznem zwróceniem uwagi, by woda wapienna dodaną była w chwili ściągania wody.

Dla Kissingen:

Sol. 1. $NaBr$, KCl, $NaCl$, $LiCl$, $MgCl^2$, $CaCl^2$

Sol 2. $MgSO^4$, $FeSO^4 + 7$ aq. Zakwaszona H^2SO^4

Sol. 3. $NaHCO^3$, $NaNO^3$, Na^3PO^4, Na^2SiO^3.

Co do metod badania wód sztucznych, analitycznego, to pod tym względem, nie ma stale wyrobionych zasad; literatura nawet tego przedmiotu jest dosyć, o ile się zdaje, uboga, a wyżej cytowane dziełka nic nie wspominają o tem. Ja badałem wody jedynie na żelazo, a z szeregu analiz doszedłem do pewnych uogólnień, mogących mieć niejakie znaczenie w praktyce odnośnie do wyrobu wód mineralnych sztucznych I tak: Żelazo, jako tlenek żelazawy należy wykrywać, mianując roztworem $KMnO^4$ 1:10.000; jako tlenek żelazawy oznaczać sposobem kolorymetrycznym, używając do tego roztworu rodanku amonu w stosunku mniej więcej 1:20. Ponieważ mięszaniny roztworów soli żelaza wyżej utlenionego i rodanku amonu, nie są trwałe, a dla porównawczego badania, warunki, w jakich się to badanie odbywa, winny pozostawać jednakowe, przyrządzam na wstępie dostateczną do kilku analiz ilość roztworów soli żelazowej, przez odważenie ścisłe $FeSO_4 + 7$aq. (osadzony alkoholem z roztworu wodnego), rozpuszczenie w oznaczonej ilości wody i utlenianie zwykłym sposobem, to jest za pomocą $KClO^3$. To będzie roztwór pierwotny; najlepiej, jeżeli zawiera 1% siark. żelaza, jako tlenku, odważonego. Taki roztwór przechowuje się całymi tygodniami. Z tego pierwotnego roztworu robię dalsze, mianowicie $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ i t. d. rozlewam do flaszeczek z ciemnego szkła, zatkanych watą i używam w razie potrzeby. Roztwory zbyt słabe należy zmieniać częściej. Mięszanina powyższych roztworów z rodankiem amonu otrzymuje się, zależnie od mocy, od 6 godzin do doby i więcej. Badanie uskuteczniam w probówkach jednakowego rozmiaru, obserwując warstwę płynu z wierzchu na białym papierze.

Przy mianowaniu roztworem kameleonu 1:10000, minutowe słabe, lecz łatwo uchwytne zabarwienie stanowi koniec reakcyi.

Sposób manipulacyi jest następujący:

Do zlewki Erlenmeyera, do której poprzednio wlano kwas

siarkowy rozcieńczony odsączam przez podwójny sączek zmoczony 100 cm^3 badanej wody i zaraz mianuję. Drugie 100 cm^3 tejże wody przepuszczam przez filtr do drugiej zlewki, w warunkach jak wyżej i badam kolorymetrycznie.

Poniżej podaję wyniki doświadczeń nad wodą Kissingen, przygotowaną dnia 2. lipca.

a) W dniu przygotowania spotrzebowano $KMnO^4$ w dwóch wypadkach 9,9 cm^3. Zabarwienie z rodankiem amonu = 0,001 soli żelaza na 100 cm^3.

b) Dnia 3. lipca. Dla wody z butelki raz już otwieranej, spotrzebowano $KMnO^4$ 6,2 cm^3. Zabarwienie = mniej 0,001, więcej 0,0005. Dla wody, z butelki raz już otwieranej, lecz nie szczelnie zatkanej spotrzeb. $KMnO^4$ 3,2 cm^3. Zabarwienie = 0,0005 nawet nie dochodzące.

c) Dnia 4. lipca. Dla wody zawierającej Na^2SiO^3 spotrzebowano $KMnO_4$ 7,1 cm^3. Zabarwienie = znacznie mniej 0,0005. Woda bez Na^2SiO^3 spotrzebowała $KMnO^4$ 7,2 cm^3. Zabarwienie jak wyżej.

d) Dnia 10. lipca Spotrzebowano $KMnO^4$ 6,2 cm^3. Zabarwienie = nieco mniej 0.0005. Następnie badano wodę, przygotowaną oddzielnie, po upływie 2 tygodni. Spotrzebowano $KMnO^4$ 2,9 cm^3. Zabarwienie = nieco więcej 0,0005.

Dla przekonania się co do zawartości żelaza w wodzie Kissingen naturalnej, poddałem analizie jedną butelkę wody z roku bieżącego z czerwca, zatem najświeższej. Pierwsze krople roztworu kameleonu natychmiast płyn badany zaróżowiły, z rodankiem zaś amonu absolutnie żadnego zabarwienia nie otrzymałem, woda zatem, nawet śladów żelaza nie zawierała.

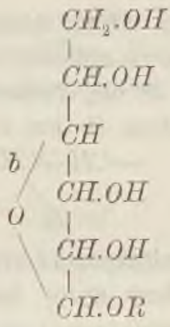
Dalsze badania w tym kierunku i wyniki doświadczeń, będę się starał, w miarę postępu pracy mojej opublikować.

4. L. Marchlewski: **„W sprawie budowy glukozy, maltozy i mączki“.**

(z pracowni E. Schuncka w Manchester.)

Refer. Dr. M. Kowalski.

W pracy drukowanej w zeszłym roku w „Journal of the chemical Society of London“ starałem się udowodnić, że budowa glukozydów odpowiada ogólnemu wzorowi:

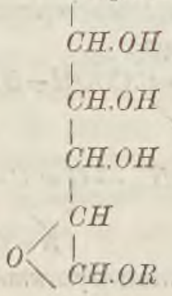


w którym *R* oznacza część składową glukozydu, nie mającą charakteru węglowodanu.

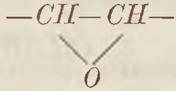
We wspomnianej pracy zaznaczyłem, że jedynym celem powyższego wzoru jest wykazanie, iż rodnik cukrowy nie posiada w glukozydach własności aldehydowych, i że rodnik aromatyczny, tworzący wraz z rodnikiem glukozowym cząsteczkę glukozydu, przyczepiony jest do tlenu grupy hydroksylowej drugorzędowej, znajdującej się przy końcu normalnego szeregu węgli glukozy. Zdania swojego co do wiązania *b* tlenu laktonowego nie wypowiedziałem wówczas.

Wzór powyższy został później zastosowany przez Fischera dla sztucznych przez niego otrzymanych glukozydów i rozszerzony na te, z pomiędzy bioz, które własności związków aldehydowych nie posiadają.

Wzór ten nie zadowalniał mnie wszakże pod jednym względem. Nie tłómaczy on mianowicie, dlaczego w glukozydach grupa *CH.OH* sąsiadująca z układem *CH.OR*, w obecności fenylhydrazyny, nie ulega utlenieniu, co się dzieje, jak wiadomo, przy działaniu wspomnianej zasady na hydrazon glukozy. Fakt ten tłómaczy się lepiej przez wzór:

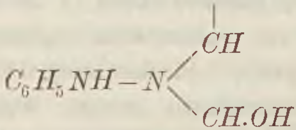


ale pomimo, że do wniosku takiego doszedłem już był podczas pierwszych mych badań nad glukozydami, nie przychyliłem się doń stanowczo z tego względu, że niejednokrotnie wbrew twierdzeniu W. Meyera wypowiadano zdanie, iż tlen w układzie:

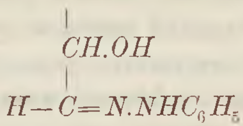


reagować może z fenylhydrazynem i hydroksylaminem t. j zachowywać się tak, jak atom tlenu grupy karbonylowej lub aldehydowej. Jako przykład takiego zapatrywania się przytoczę pogląd Skraupa na przyczynę izomeryi dwu zauważonych różnych hydrazonów glukozy.

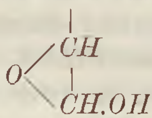
Według wspomnianego autora różnica tych ciał polega na tem, że w jednem z nich obecną jest grupa:



a w drugiem

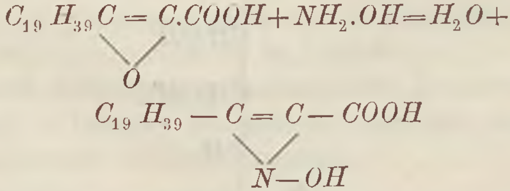


układ przytem pierwszy zawdzięcza swe pochodzenie grupie



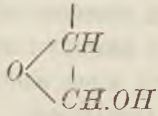
istniejącej w glukozie.

Oprócz tego nadmienię, że Arlt i Baruch formułują produkt reakcyi pomiędzy hydroksylaminem i kwasem oksybrassydynowym w sposób następujący:

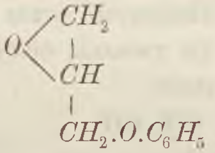


Poglądy wyżej scharakteryzowane nie są mojem zdaniem obo-

wiązujące, wszelako istnienie ich zmusiło do wykonania badań nad zachowaniem się takich ciał względem fenylhydrazynu, które bezwątpienia zawierają układ wyrażony przez:



Do ciał takich należą pochodne epichlorhydryny, a szczególnie związki jej z fenolami jak n. p.:



Liczne próby przekonały mnie, że eter ten nie jest w stanie reagować z fenylhydrazynem; sądzę więc, że powyżej podany wzór dla glukozydów najzupełniej odpowiada rzeczywistości.

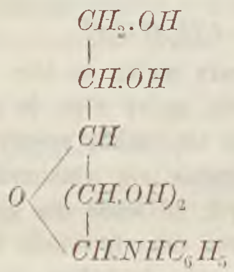
Nieoczekiwane zachowanie się glukozydów względem fenylhydrazynu, nasunęło mi myśl, że wzór dla glukozy, obecnie przez większość chemików używany, nie odpowiada faktycznemu układowi atomów w cząsteczce tego ciała. Sądziłem, że będzie rzeczą usprawiedliwioną, jeżeli ponownie zwrócę uwagę chemików na wzór dawniej przez Tollensa dla glukozy proponowany. Wzór ten stał się tem bardziej prawdopodobnym, że badanie[1]) obu przestrzeniowo izomerycznych pięcioacetylowanych pochodnych glukozy wykazało, iż i te związki nie zawierają grupy aldehydowej. Oprócz tego mogłem był wykazać, że i sól sodowa glukozy charakteru aldehydu nie posiada, a ponieważ nie opublikowane dotąd badania p. Moraczewskiego wykazały, że związek otrzymany przez działanie ługu sodowego na glukozę jest rzeczywiście prawdziwą pochodną glukozy, nie zaś jakiegoś produktu kondenzacyjnego glukozy, zawnioskowałem, że sama glukoza nie zawiera grupy aldehydowej w przeciwnym bowiem razie nie możnaby zrozumieć przemiany aldehydu pod wpływem ługu w ciało wyrażone przez wzór Tollensa lub Skraupa dla glukozy.

Kwestya budowy pochodnych glukozy, niewątpliwie blizko pokrewnych temu cukrowi do dzisiejszego dnia nie jest wystarczająco zbadaną, lecz można spodziewać się już teraz, że podstawą ich

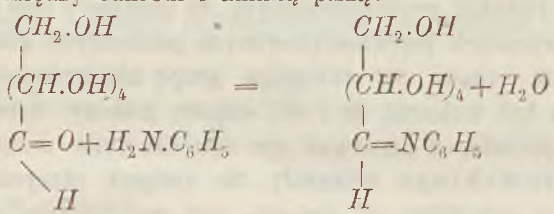
[1]) Wykonane przez Koenig'a, Ensiga i Francbimonta.

wszystkich jest związek pozbawiony własności aldehydowych[1]. Zdaniu temu przeczą pozornie niedawno opublikowane prace Millera i Plöchla nad działaniem sinowodoru na związki aniliny i toluidyny z glukozą. Wspomniani chemicy udowodnili, że t. zw. anile lub zasady Schiffa, niektóre oksymy i hydrazony, słowem związki zawierające podwójnie wiązany atom azotu, na ogół reagują z sinowodorem, tworząc związki sumaryjne.

Fakt ten mógł według Millera i Plöchla rozstrzygnąć o budowie związków aniliny i toluidyny z glukozą, związków odkrytych przez Schiffa, a bliżej zbadanych przez Sorokina. Ostatnio wspomniany chemik formułuje związek, otrzymany przez działanie aniliny na glukozę jak następuje:



t. j. posługuje się przytem wzorem Tollensa dla glukozy i przyjmuje istnienie wodoru imidowego w związku. Miller zaś i Plöchl reakcyą pomiędzy cukrem i aniliną piszą:

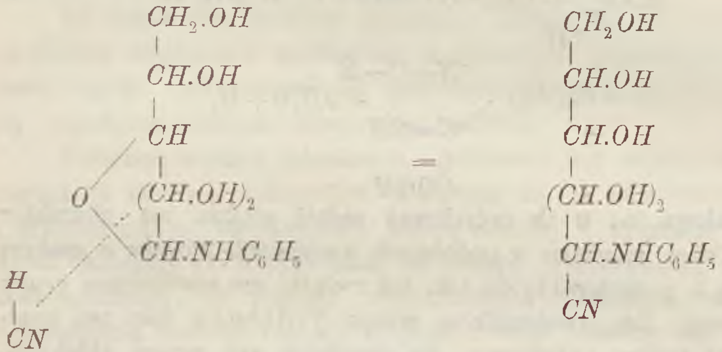


Wzór ten ma być jedynie możliwym, albowiem uczniowi wspomnianych chemików udało się stwierdzić, iż sinowodór działa na anilid glukozy, tworząc związek wzoru:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ (CH.OH)_4 \\ | \\ CH.NH\,C_6H_5 \\ | \\ CN \end{array}$$

[1]) Z wyjątkiem, oczywiście osazonu i hydrazonu, tworzenie się których tłómaczy transformacya Tollens'a.

Sądzę atoli, że rozumowanie powyższe nie jest obowiązujące, albowiem zdolność reagowania związku aniliny + glukoza z sinowodorem można objaśnić również dobrze i zapomocą wzoru Sorokina. Należy mianowicie przypuścić, że przy działaniu kwasu pruskiego rozrywa się jedno wiązanie tlenu podwójnie wiązanego w myśl zrównania:



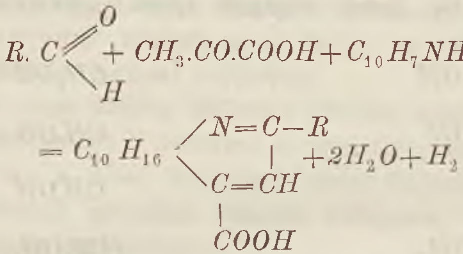
Reakcya więc sinowodorowa bynajmniej nie jest w stanie rozstrzygnąć kwestyi stanowczo na korzyść jednego lub drugiego wzoru, podobnie jak fakt, iż swobodna glukoza, łącząc się z sinowodorem daje nitryl kwasu sześciooksyheptylowego, nie może według Kilianiego decydować o rywalizujących wzorach: aldehydowym i wzorem Tollensa lub Skraupa. Nadmienię jeszcze, że jeżeli tłómaczenie powyższe przebiegu reakcyi pomiędzy sinowodorem i związkiem anilinowym glukozy jest słuszne, to anormalne, według Millera i Plöchla, zachowanie się oksymu, hydrazonu i ozazonu cukru (które nie reagują z sinowodorem) tłómaczy się w sposób bardzo prosty tem, że związki owe nie zawierają tlenu, wiązanego na sposób tlenu etylenowego; tłómaczenie takie jest może trafniejsze nawet od tłómaczenia Millera i Plöchla, opartego na przypuszczeniu, o niesymetryczności cząsteczki glukozy, spowodowanej nagromadzeniem grup wodorotlenowych [1]).

Wzór Tollensa lub podobny dla glukozy otrzymał w osta-

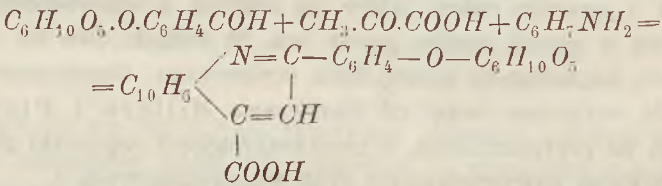
---

[1]) Tłómaczenie powyższe przebiegu reakcyi pomiędzy sinowodorem i anilidem glukozy nasuwa myśl, że i inne związki glukozy, zawierające tlen, wiązany na sposób tlenu etylenowego, mogłyby reagować z sinowodorem. Glukozydy np. o ile nie ulegną hydrolitycznemu rozkładowi powinny się w myśl tego zdania zachować. Nie mogłem dotychczas wykonać odnośnych doświadczeń, sądzę jednak, że nie byłyby one daremne wobec faktu, że istnieje glukozyd naturalny amygdalina, zawierający elementy kwasu pruskiego.

tnich czasach jeszcze jedną podporę. Badania Doebnera wykazały, że wszystkie aldehydy w obecności kwasu pyrogronowego i aniliny lub α-naftylaminy kondenzują się, tworząc pochodne kwasu cynchoninowego. Reakcya odbywa się przytem według zrównania:



Reakcya ta, o ile dotychczas sądzić można ma charakter ogólny. Cukry wszelako w podobnych warunkach udziału w reakcyi nie biorą t. j. zachowują się tak, jak związki nie zawierające grupy aldehydowej. Dla zwolenników wzoru Tollensa fakt ten oczywiście był bardzo pożądanym, dla obrońców zaś wzoru aldehydowego znaczenie jego z tego względu mogło być mniejsze, że niektóre reakcye, mające ogólne znaczenie dla niższych członów szeregów homologicznych, nie zachodzą przy ciałach podobnych, lecz więcej skomplikowanych. Zarzut taki dotyczący dowodności reakcyi Doebnera postaram się choć w części osłabić. Przekonałem się, że ciała jeszcze więcej skomplikowane niż glukoza lecz do niej zbliżone, mianowicie helicyna t. j. glukozyd aldehydu salicylowego, zachowuje się w sposób przewidywany przez reakcyę Doebnera. Kondenzacya odbywa się przytem według zrównania:



Utworzonego związku dotychczas nie mogłem jeszcze otrzymać w absolutnie czystym stanie. Ilość węgla wykazana przez analizę jest o 0·8% mniejszą niż wartość wymagana przez teoryę. Bliższych właściwości tego ciała tymczasem nie podaję, zaznaczę tylko, że zachowuje się on przy gotowaniu z kwasami tak jak zwykły glukozyd t. j. odczepia cukier. Druga zaś jego część składowa jest identyczna z ciałem otrzymanem przy kondenzacyi aldehydu salicylowego, kwasu pyrogronowego i α-naftylaminy.

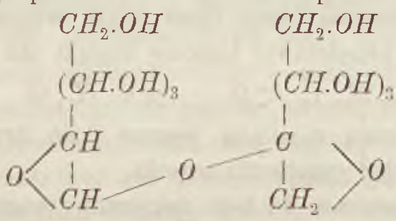
Wobec powyżej scharakteryzowanego zachowania się helicyny wątpić nie można, że reakcya Doebnera może mieć szerokie zastosowanie. Ciała które kondenzacyi cynchoninowej w powyżej wyszczególnionych warukach nie ulegają, nie mogą być zaliczone do gromady aldehydów. Najprawdopodobniej więc i glukozy do tych ostatnich zaliczyć nie możemy.

Po omówieniu budowy glukozy i niektórych jej pochodnych chciałbym słuchaczów zaznajomić z nowszymi poglądami na budowę mączki, jak również na budowę jednego z najważniejszych jej produktów rozkładu mianowicie maltozy.

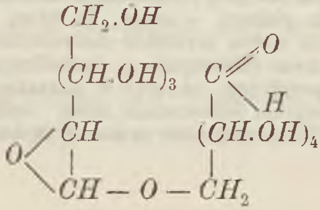
Punktem wyjścia odnośnych spekulacyi jest wyżej skreślony pogląd na budowę glukozydów. Opierając się na nim Scheibler i Mittelmeier naszkicowali teoryę budowy i hydrolizy mączki, która zasługuje ze wszech miar na uwagę. Postaram się wykazać doświadczalnie, że poglądy wspomnianych badaczów w istocie odpowiadają stanowi rzeczy, a jednocześnie odważę się niektóre z nich dopełnić, względnie sprostować.

Opierając się na fakcie, że cukier trzcinowy nie jest w stanie reagować z fenylhydrazynem, wnioskujem, że ciało to nie posiada wolnej aldehydowej grupy, ani też układu, mogącego w odpowiednich warunkach takowe utworzyć.

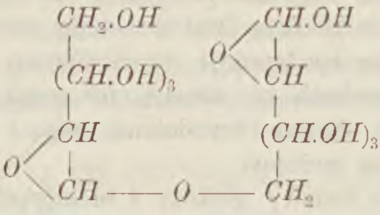
Budowa więc tego cukru jest analogiczna do budowy glukozydów, możemy je przeto formułować w sposób następujący:



Maltoza, która przy hydrolizie, jak wiadomo, daje wyłącznie glukozę, reaguje z fenylhydrazynem; zawiera więc albo grupę aldehydową, albo też układ wytwarzający takową w pewnych warunkach. Fakt ten według Fischera, jak również Scheiblera i Mittelmeiera uzmysławia się wzorem:



Sądzę wszelako, że wzór:



jest prawdopodobniejszy, albowiem stwierdziłem, że:

1. maltoza nie reaguje z odczynnikiem Schiffa na aldehydy.
2. pochodne jej acetylowane nie reagują z fenylhydrazynem.
3. przy gotowaniu z kwasem pyrogronowym i α-naftylaminą tworzy się tylko kwas α-metylo-β-naftocynchoninony, nie zaś ciało, zawierające rodnik maltozy [1].

Według Scheiblera i Mittelmeiera cukier trzcinowy i maltoza przedstawiają dwa odrębne typy, na podobieństwo których są zbudowane wyższe węglowodany.

Mączka, jak wiadomo, nie reaguje z fenylhydrazynem, nie odtlenia płynu Fehlinga, należy więc do typu cukru trzcinowego. Analogicznie do tego, jak budowę cukru trzcinowego oddać można przez wzór:

$$C_6\,H_{11}\,O_5 < O > C_6\,H_{11}\,O_5$$

w którym znaki $<\ >$ mają oznaczać, iż w węglowodanie tym oba układy wytwarzające w następstwie grupy karbonylowe są z sobą skoordynowane zapomocą atomu tlenu (t. zw. wiązanie dwukarbonylowe) — możemy przedstawić budowę mączki jak następuje:

$$C_6\,H_{10}\,O_5 < O\ldots\ldots > C_6\,H_{11}\,O_5$$

gdzie punkty oznaczają nieznaną jeszcze ilość grup glukozowych, wchodzących w skład cząsteczki mączki.

W przeciwstawieniu do tego dekstrymy reagują, jak wykazali Scheibler i Mittelmeier, z fenylhydrazynem i prawdopodo-

---

[1]) Szczególną wagę w sprawie budowy maltozy miałoby też zbadanie zachowania się związku, zbudowanego na podobieństwo glukozydów, a zawierającego rodnik maltozy. Do związków takich można, sądzę, zaliczyć kwaz ruberytrynowy. Według Liebermanna i Bergamiego związek ten zawiera obok alizaryny rodnik pewnej biozy. Ponieważ zaś przy hydrolizie kwasu ruberytrynowego otrzymuje się obok alizaryny tylko glukozę, — sądzę, że biozą tą jest właśnie maltoza. Zadania tego niestety nie można stwierdzić doświadczalnie, albowiem oprócz kwasów, które hydrolizują kwas ruberytynowy, hydrolizują jednocześnie utworzoną biozę, tylko ferment specyficzny, zawarty w marzanie, jest w stanie rozkładu tego dokonać, lecz inwertuje jednocześnie biozę. Inne fermenty nie działają na kwas ruberytrynowy. W każdym razie zaznaczę, że kwas ruberytrynowy nie reaguje z fenylhydrazynem.

bnie odtleniają rozczyn Fehlinga; należą więc do typu maltozy. Ostatnią skrócenie formułujemy:

$$C_6 H_{11} O_5 < O \,.\, C_6 H_{11} O_5 <$$

w którym to wzorze =:= oznacza grupy, mogące tworzyć układ aldehydowy, znak zaś $<$ wiązanie t. zw. jednokarbonylowe. Stosownie do tego dekstryny formułować można:

$$C_6 H_{11} O_5 < O \ldots\ldots C_6 H_{11} O_5 <$$

Jak z cząsteczki glukozy i fruktozy powstać może przez kondenzacyę cukier trzcinowy, tak samo z dwu cząsteczek dekstryny powstać może cząsteczka mączki:

$$C_6 H_{11} O_5 < O \ldots C_6 H_{11} O_5 < \; + \; > C_6 H_{11} O_5 \ldots O > C_6 H_{11} O_5$$

$$- H_2 O =$$

$$= C_6 H_{11} O_5 < O \ldots C_6 H_{10} O_4 < O > C_6 H_{10} O_4 \ldots O > C_6 H_{11} O_5$$

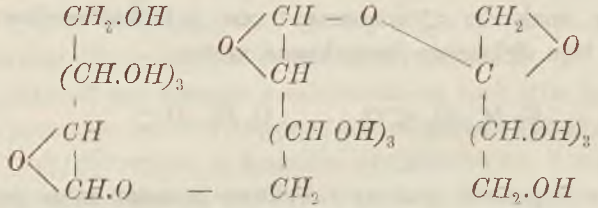
Porównanie to jest o tyle ważne, iż wykazuje, że w cząsteczce mączki istnieć muszą obok wiązań dwukarbonylowych, także wiązania jednokarbonylowe. Wniosek ten ma wielkie znaczenie dla teoryi przebiegu hydrolizy mączki pod wpływem kwasów lub fermentów. Scheibler i Mittelmeier przypuszczają mianowicie, iż wiązanie dwukarbonylowe ulega znacznie łatwiej rozerwaniu niż wiązanie jednokarbonylowe; następstwem tego jest fakt, że przy działaniu diastazy na mączkę, tworzą się dekstrymy, które pod dalszym wpływem fermentu dają maltozę i izomaltozę. Maltoza zaś dalszemu rozkładowi nie ulega; rozkład jej na dwie cząsteczki glukozy może być uskuteczniony tylko przez kwasy mineralne.

Na ogół więc przy hydrolizie odbywa się w każdym momencie cały szereg rozszczepień różnych węglowodanów. Jeżeli przypuścimy, że mączka w najprostszym wypadku składa się z dwu różnych dekstrynów, z których pierwszy daje maltozę, a drugi izomaltozę, to masa cząsteczkowa mączki wynosi 1368, odpowiednio do wzoru $C_{48} H_{38} O_{44}$. Nie może być jednak wątpliwości, że wartość ta w istocie jest większa.

Rozróżnianie wiązań dwu- i jednokarbonylowych stanowi może jedną z najważniejszych zdobyczy w nowszych poglądach na bu-

dowę mączki. Z drugiej strony, udowodnienie, że pierwsze z tych wiązań jest w istocie słabsze niż drugie, jest kwestyą pierwszorzędnej wagi dla teoryi rozkładu mączki.

Scheibler i Mittelmeier udowodnili już pośrednio, że przypuszczenie takie jest słuszne, albowiem wykazali, że meletrioza, której odpowiada wzór:



albo $C_6 H_{11} O_5 < O.C_6 H_{10} O_4 < O > C_6 H_{11} O_5$ daje przy hydrolizie najprzód fruktozę i pewną biozę t. zw. melebiozę. Następuje więc w istocie przedewszystkiem rozerwanie jednokarbonylowego wiązania. Przy działaniu kwasów na melebiozę tworzy się potem glukoza i galaktoza.

O stosunkowej trwałości omawianych wiązań można się, sądzę, przekonać jeszcze inną drogą. Należy mianowicie porównać szybkość, z jaką cukier trzcinowy i maltoza podlegają inwersyi.

Badanie takie wykonałem. Przekonałem się, że matloza inwertuje się według znanego zrównania różniczkowego:

$$\frac{ot}{d\vartheta} = C(A-x)$$

i że współczynnik szybkości rozkładu jest mniejszy, niż dla inwersyi cukru trzcinowego, wynosi mianowicie w przybliżeniu $^4/_5$ tamtego.

Spekulacye więc Scheiblera i Mittelmeiera sprawdzają się w istocie. Dzięki temu pojęcia nasze o jednem z najważniejszych produktów asymilacyi zrobiły wielki krok naprzod, a fakt, że i narzędzia tej asymilacyi, chlorofyl jest obecnie przystępny gruntowniejszemu badaniu, o czem świadczy niniejszy okaz jednego z jego produktów rozkładu, mianowicie etylofilotaonina[1]), pozwala mieć nadzieję, że w niedalekiej przyszłości podstawy naszego bytu nie będą przedstawiały żadnej tajemnicy.

---

[1]) P. Marchlewski przysłał próbkę etylofilotaoniny celem okazania na posiedzeniu sekcyi. Jestto ciało krystalizujące w wspaniałych stalowo niebieskich igłach o pięknym połysku metalicznym, pt. 200°, odpowiadające składem wzorowi $C_{110} H_{39} N_6 O_5$; otrzymane przez wysycenie alkoholowego rozczynu alkachlorofylu gazowym chlorowodorem. *(Przyp. red.)*

5. Roman Załoziecki **„O nienasyconych węglowodorach w nafcie“.**

O ile główne składniki, węglowodory nasycone w nafcie w całości zostały zbadane i do węglowodorów parafinowych i naftowych zaliczone, o tyle węglowodory nieobojętne, względnie nienasycone, nie były co do istoty swojej należycie wyświetlone.

Z rozmaitych reakcyi wnioskowano o znachodzeniu węglowodorów nienasyconych w naftach i najczęściej zaliczano takowe do etylenów, chociaż etyleny tylko w gazach naftowych istotnie wykryto. Chemicy rossyjscy przypuszczali także istnienie w nafcie rossyjskiej węglowodorów mniej nasyconych izologów pojedyńczego i skondenzowanych pierścieni naftenowych, częściowo hydrogenizowanych benzolów. Wyjątkowo także jest wzmianka o wystąpieniu acetylenów, oparta również wyłącznie na przypuszczeniach.[1]

Badając od dłuższego czasu działanie kwasu siarkowego i ługu sodowego na naftę udało mi się sprawdzić niezbicie obecność węglowodorów nienasyconych i dojść do bliższego ich poznania.

Materyał surowy, który dostarczył mi pożądanych pod tym względem wyników był ług ligroinowy z fabryki braci Schreierów w Niegołowicach pod Jasłem. Ług ten użyty do zobojętnienia czyszczonej poprzednio kwasem siarkowym ligroiny zawierał z natury rzeczy wszystkie kwaśne składniki. czy tu one były już pierwotnie zawarte, czy też jako pochodne kwasu siarkowego w czasie reakcyi z kwasem siarkowym się wytworzyły, w formie soli sodowych.

Oddzielony od odstałego na powierzchni oleju ług czysty rozłożyłem kwasem siarkowym i parą, otrzymując mięszaninę wolnych kwasów etero-sulfo i prawdziwych kwasów naftowych w formie gęstego oleju barwy bursztynowej — olej ten rozpuszczał się w każdym stosunku w wodzie w mętny opalizujący roztwór, dający się bardzo łatwo wysolić.

Dalszem mojem zadaniem było rozłożenie oleju, ażeby, z pochodnych kwasu siarkowego dojść do odpowiednich składników i następne rozdzielenie takowych osiągnąć.

W tym celu zastosowałem: 1. destylacyę, zwykłą parą. 2. ekstrakcyę eterem pozostałości destylacyjnej i 3. destylacyę przegrzaną parą.

Postępując tak otrzymałem 3 produkty:

1. Destylat zwykłą parą.

2. Wyciąg eterowy.

3. Destylat przegrzaną parą.

Wyciąg eterowy zawierał głównie kwasy naftowe, destylaty parą część obojętną. W następstwie połączyłem destylaty razem i dodałem do nich niezmydlającą się część wyciągu zyskując w ten sposób sporo materyału doświadczalnego, który w pierwszym rzędzie poddałem bardzo starannej cząstkowej destylacyi na początku w odstępach co 10^0 a następnie w dalszej seryi co 5^0.

Destylaty rozłożyły się na bardzo rozległej skali termometrowej i mimo, iż surowa ligroina zawierała tylko $7^0/_0$ składników wrzących wyżej 150^0, destylaty dochodziły, równomiernie co do ilości prawie do bardzo wysokich temperatur a wyżej 250^0 przedstawiały gęstą żywicowatą pozostałość.

Wiedziony doświadczeniem, jakie już poprzednio uzbierałem i przypuszczeniami natury teoretycznej, wyjąłem do bliższego badania frakcyę 160—165 i 180—185^0, obejmującą temperatury wrzenia terpenów. Po dalszem frakcyonowaniu tych dwóch porcyi poddałem je również opierając się na doświadczeniu działaniu kwasu siarkowego.

Kwas siarkowy mianowicie rozpuszcza część olejów, z roztworu tego część wydziela się za ogrzaniem z wodą — składniki eterokwasów, druga część pozostaje stale w roztworze — sulfokwasy. Druga połowa kwasem siarkowym pozornie się zmienia, jednakowoż ulega bardzo daleko sięgającej polymeryzacyi, wskutek czego umożliwionem było rozłożenie jej przez cząstkową destylacyę na dwie części, niezmienioną wrzącą w normalnych granicach i wysokowrzącą spolymeryzowaną.

Przez bliższe zbadanie tych reakcyi i analizowanie otrzymanych produktów doszedłem do wniosków, iż pod wpływem kwasu siarkowego dadzą się wykryć aromatyczne węglowodory, dalej tlenowe połączenia, składem i własnościami do alkoholów zbliżone a większa część składników może być scharakteryzowana jako należąca do węglowodorów nienasyconych szeregu $C_n H_{2n}-4$. Spolymeryzowana bowiem część prowadziła przy analizie zawsze do węglowodorów odpowiadających wzorowi $C_n H_{2n}-4$ izomerycznych przeto z terpenami, część niezmieniona zaś posiadała wzór $C_n H_{2n}$.

W szczególności z frakcyi 160—165^0 wydzieliłem spolymeryzowaną porcyę w granicach wrzenia 250—260^0, która przy spaleniu prowadziła do wzoru $C_9 H_{14}$, względnie do polymeru. Otrzy-

many z sulfosoli barowych odpowiedni aromatyczny węglowodór przeprowadzony w trojnitropołączenie okazał się z analizy i punktu topliwości jako identyczny z trójnitro-etylo-p-toluolem. Frakcya wyższa 180—185^0 w spolymeryzowanej swej części wydzielonej w granicach wrzenia 275—280^0 prowadziła do wzoru $C_{10}H_{16}$, izomerycznego ze zwykłymi terpenami a węglowodór aromatyczny otrzymany z tej frakcyi należał do cymolów o nieznanej budowie.

Jeżelibysmy przyjęli, że węglowodory aromatyczne tworzą się z nienasyconych węglowodorów, scharakteryzowanych jako izomery terpenów przez działanie kwasu siarkowego i że analogicznie jak u terperów odtwarza się przy tem przynależny pierścień benzolowy, to dla niższej frakcyi przy produktach przemiany bliżej określonej musielibyśmy przyjąć dla pierwotnych węglowodorów wzór dwuhydro-p-etylotoluolu o jednym z następujących typów:







Ponieważ jednak polymeryzacyi ulegają również węglowodory nienasycone o budowie otwartej (tłuszczowe) a kwas siarkowy w niektórych wypadkach takowe kondenzuje w pieścienie benzolowe przeto powyższe przedstawienie ma tylko cechę prawdopodobności za sobą.

Wykryte węglowodory nienasycone wiążą 4 atomy bromu i dają krystaliczne czterobromki, jeżeli dla ich otrzymania zastosujemy metodę Wallacha. Otrzymane czterobromki z dwóch powyższych topnieją nad 200^0 zatem znacznie wyżej jak otrzymane pochodne terpenów naturalnych, zachowują się w tym względzie podobnie jak otrzymane przez Bayera syntetyczne dwuhydrobenzole.

Zmiany, jakim ulegają ropy i ich przetwory, (zżywicanie, utlenianie i t. d.) następnie procesy fabryczne, główne czyszczenie chemiczne uzasadniają się głównie na węglowodorach nienasyconych i dlatego znajomość takowych posiada niepospolite znaczenie. Zaznaczając tylko w tem miejscu ten związek zastrzegam sobie bliższe wyjaśnienie i tłómaczenie tych zjawisk na później.

6. St. Bądzyński: **„O zmianach w składzie substancyi mineralnej mleka, równolegle do nienormalności w czynnościach gruczołów mlecznych“**. (Ref. prof. Dr. Br. Lachowicz).

Przed kilku laty miałem sposobność wykonać cały szereg badań mleka zwierząt domowych (krów i kóz), cierpiących na różne choroby wymienia. Wyniki tych badań ogłoszone były w swoim czasie[1]), nie będę ich zatem ani streszczał ani tem mniej powtarzał w całości. Natomiast poprzestać chcę na wyodosobnieniu jednego tylko spostrzeżenia, na zwróceniu uwagi na zjawisko spostrzegane przez nas regularnie podczas całego przebiegu badań, mianowicie bardzo wybitne, charakterystyczne i regularnie wraz z chorobą występujące zmiany w składzie popiołu mleka.

Mleko pochodziło od zwierząt, zostających w klinice zwierzęcej w Bernie pod dozorem lekarskim prof. E. Hessa. Badane w tym kierunku były następujące choroby wymienia:

Mastitis catarrhalis macosa (Schleimiger Euterkatarrh), Mastitis parenchymatosa, Mastitis sporadica (choroba znana w Szwajcaryi pod nazwą „sporadischer Galt“); Mastitis catarrhalis infectiosa (nazywana w Szwajcaryi „Gelber Galt“); wreszcie w ostatnich czasach tamże w Bernie Stefan Bądzyński dostarczył panom Hessowi i Guillebeau, profesorom szkoły weterynaryi, parę analiz popiołów mleka do ich badań nad zarazą kóz, zwaną Agalactia infectiosa[2]).

Podczas analizy często już z pierwszego wejrzenia moglibyśmy spostrzedz nienormalny skład popiołu. Ilość substancyi mineralnej była zwykle cokolwiek wyższą ponad zawartość normalną (od 0,8%) do 1.2%, zamiast dosyć stałej cyfry normalnej 0,75%). Zamiast suchej, lekkiej, proszkowatej masy, złożonej w większej swej części z fosforanu wapniowego, otrzymaliśmy po spaleniu substancyi organicznej często szklistą, stopioną powłokę, składającą się najwidoczniej z soli alkaliów.

---

[1]) „Die Euterentzündungen des Rindviehes und ihre Bedeutung für die Landwirtschaft“ Klinischer Theil von Prof. E. Hess. chemischer Theil von Dr. F. Schaffer und Dr. St. Bondzyński w Roczniku: Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz Bd. 2. (1888) Bern. oraz: ‚Ueber die physikalischen und chemischen Veränderungen der Milch bei Milchfehlern und Euterentzündungen des Rindviehes und der Ziegen“ Klinischer Theil von Prof. E Hess, chem. Theil v. Dr. Schaffer und Dr. St. Bondzyński, Landwirtschaftl. J. d. Schweiz Bd. 4 (1890) Bern

[2]) „Ueber infectö'se Agalactie bei Ziegen“ v. E. Hess und A. Guillebeau“. Landwirtsch. Jahrb. d. Schweiz tom 7 z r. 1893.

Dla ogólnego scharakteryzowania tych nienormalności przytoczę analizę, w której różnice te najwybitniej wystąpiły.

	Skł. subst. min. mleka krowy cierpiącej na mastitis sporadica	Skł. subst. min. mleka normalnego[1])	Skł. subst. min. krwi wołu[2]).
K_2O	12.35 %	24·65 %	5·95 %
Na_2O	44.10 „	8·18 „	52·62 „
CaO	4·15 „	22·42 „	1·01 „
MgO	0.80 „	2·59 „	0·52 „
Fe_2O_3	nieozn.	0·29 „	0·10 „
P_2O_5	5.59 „	26·28 „	5·86 „
Cl	36·11 „	13.95 „	44·24 „
SO_3	2·86[3]) „	2·52 „	—
CO_2	0·30 „	—	—

Chore mleko wykazuje zatem bardzo daleko od składu normalnego odbiegające liczby: bardzo znaczne zmniejszenie ilości wapna i kwasu fosforowego, zwiększoną zawartość chloru oraz alkaliów i, co najbardziej charakterystyczne, niezwykle zwiększoną ilość sodu w stosunku do potasu, bo podczas gdy w normalnem mleku sole potasowe przeważają nad sodowemi i stosunek wzajemny ilościowy tlenku potasowego do tlenku sodowego wynosi 1:0,33, w naszym wypadku jest on równy — 1:3,5. W wypadkach innych chorób zarówno jak podczas przebiegu tejże choroby u tegoż zwierzęcia otrzymywaliśmy (stosownie do mniejszej intenzywności choroby) cyfry od składu popiołu normalnego mleka mniej dalekie, często zawartość wapna i kwasu fosforowego do normalnej dosyć

---

[1]) Skład ten podajemy za J König'em („Chem. d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel tom II. wyd. z r. 1889) jako rezultat przeciętny z 16 analiz. Spotykane w literaturze analizy popiołów normalnego mleka krowiego jako to w niżej wymienionych pracach Bang'a oraz Schrodt'a i Hansen'a mało się od tej różnią. Bunge tylko podaje dla chloru zawartość wyższą niż inni. (Bunge, Zeitschr. f. Biologie tom 10 str. 316 (1874 r.). Analizę jednak tę jakkolwiek może najdokładniejszą od porównania wykluczamy, autor bowiem postępował inaczej niż my przy spopielaniu subst. organicznej.

[2]) Cyfry te obliczono z rozbioru Bunge'go (Zeitschr. f. Biologie tom 12 str. 207) po podsumowaniu składników mineralnych komórek krwi i serum.

[3]) Kwas siarkowy znajdywany przez wszystkich autorów po spopieleniu mleka, pochodzi niewątpliwie w większej części, jeżeli nie w całości, ze spalenia kazeiny zawierającej siarkę.

się zbliżającą, ale wtedy zawsze jeszcze nienormalny stosunek potasu do sodu. Jak to n. p. z następująaych analiz wynika:

	Skład subst. mleka krowy cierpiącej na śluzowy katar wymienia	Skł. subst. min. mleka kozy[1]) uległej zarazie zw. Agalactia infectiosa
K_2O	10·56%	12·74%
Na_2O	24·92 „	20·36 „
CaO	16·77 „	19·97 „
MgO	2·70 „	3·45 „
P_2O_5	24·56 „	25·82 „
Cl	24·52 „	20·45 „
SO_3	1·56 „	0 36 „
CO_3	ślady	—

Stosunek $K_2O : Na_2O$ wynosi:
W pierwszym wypadku 1 : 2,35
w drugim „ 1 : 1,15

W swoim czasie nie podkreśliliśmy dostatecznie tych wyników analizy, powstrzymaliśmy się wreszcie od ich tłómaczenia. Czynimy to dziś na tem miejscu, gdy późniejsze badania dostarczyły nam obfitego materyału potwierdzającego dawniejsze spostrzeżenia. Dają one wiele do myślenia o czynnościach wydzielania. Nie te lub owe zarazki, nie taki lub inny charakter zmian patologicznych w gruczole mlecznym zachodzących, lecz zaburzenia w podstawowych funkcyach komórek, pełniących czynności wydzielania mleka zdają się te zmiany wywoływać. Gdyż spostrzeżone przez nas zmiany w składzie substancyi mineralnej zachodzą przy wszystkich niemal nienormalnościach w czynnościach gruczołów mlecznych.

W literaturze spotykamy dokonane przez Bang'a[2]) badania popiołów mleka krów w wypadkach gruźlicy wymienia wykazujące, niezwykłe intenzywne uchylenia w składzie popiołu. Nie chcąc obciążać niniejszego cyframi, odsełamy interesujących się tym przedmiotem do pracy odnośnej, zaznaczymy tylko, iż z analiz tego autora wynika stosunek tlenku potasowego do tlenku sodowego

---

[1]) Skład popiołu normalnego mleka kóz bardzo zbliża się do cyfr otrzymanych dla mleka krowiego, analiza popiołów przeto z innemi porównywaną być może.

[2]) Bang: Ueber Tuberculose im Kuheuter und über tuberculöse Milch, referat z j. duńskiego przez Storch'a w Jahresber. d. Thierchemie Bd. 14 (1884) s 170.

w jednym z badanych wypadków $K_2O:Na_2O = 1:3,7$
a w drugim „ $= 1:1,6$
podczas gdy dla normalnego mleka z analizy
tego autora obliczono „ $= 1:0,39$

Też spostrzeżone przez nas zmiany znajdujemy w analizie Schrodta[1]) popiołów mleka o barwie czerwonawo-żółtej, przedstawiającego zapewne wypadek należący do kategoryi t. zw. błędów mleka. Wyniki tego rozbioru zbliżają się bardzo do analizy naszej *A1* a stosunek $K_2O:Na_2O = 1:5,3$.

W innej znowu pracy Schrodt i Hansen[2]) podają analizy substancyi mineralnej mleka, obarczonego lekkim „błędem", zwanym gnuśnością (Trägheit). Pomimo, iż mleko takie z wejrzenia trudno od normalnego odróżnić, wyliczamy i tu z podanych cyfr stosunek $K_2O:Na_2O = 1:0,85$.

Co więcej nawet mleko z wymion zdrowych, ku końcowi peryodu mleczenia, wreszcie mleko w pierwszych chwilach po ocieleniu się udojone t. zw. colostrum, jak to wynika z pracy Schrodta i Hansena tę zmianę w stosunku potasu do sodu wskazuje — z cyfr w powyższej pracy podanych obliczamy stosunek:

$K_2O:Na_2O = 1:0,78$ w pierwszym wypadku
„ $= 1:0,58$ w drugim

Jest więc jakaś ogólna przyczyna działająca poza zakresem tych poszczególnych wypadków, która te zmiany powoduje.

Bunge w pracy pod tytułem: „Uwaga do teoryi o czynnościach gruczołów"[3]) spostrzega, iż skład ilościowy popiołu mleka zgadza się prawie zupełnie z składem popiołu młodych ssących zwierząt tegoż gatunku, a różni się natomiast bardzo od składu krwi zwierzęcia. Podczas gdy we krwi ilość sodu przeważa nad ilością potasu, ilość wapna jest bardzo niewielką w stosunku do ilości alkaliów, zawartość chloru wyższą od ilości kwasu fosforowego. w mleku stosunek wzajemny tych składników jest zupełnie inny. Spostrzeżenia swoje streszcza Bunge w słowach następujących: „komórka epitelialna gruczołów mlecznych zbiera z zupełnie

---

[1]) Jahresber. der Milchwirtsch. Versuchsstation Kiel pro 1886/1887. Streszczenia w książce König'a: Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, tom I. str. 231 (wydanie z r 1889).

[2]) „Ueber die Zusammensetzung der Asche von Kuhmilch" Landwirtsch. Versuchstationen 31 s. 55 (1884).

[3]) „Eine Bemerkung zur Theorie der Drüsenfunction" Du Bois Reymond's Archivf. physiol. z r. 1886.

inaczej złożonej krwi składniki mineralne w takim stosunku w jakim je młode zwierzę dla rozwoju swego potrzebuje".

Spostrzeżenia nasze przedstawiają odwrotną stronę tego ciekawego zjawiska. Choroba wymienia połączona ze zmianami anatomicznemi wewnątrz tego organu, czy to jakieś ostre zapalenie błony śluzowej, wykładającej jego wnętrze, dotykając komórki epitelialne zmienia często mleko w tak wysokim stopniu, iż płyn ten staje się raczej do serum krwi podobnym. Komórki epitelialne giną albo tracą swój indywidualizm i wydziela się płyn, który składem swej substancyi mineralnej do składu popiołu krwi się zbliża (patrz tabl. I.). Ale już drobne nawet zakłócenia normalnego stanu, które w t. zw. błędach mleka wyraz swój znajdują wpływają w tym kierunku (w słabszym naturalnie stopniu) na narządy wydzielające, osłabiając ich funkcyę samodzielną i usposabiając je do poddania się przewadze praw dyffuzyi.

W pierwszych chwilach czynności gruczołu, gdy wymię wydziela mleko tak niepodobne do normalnego (colostrum), równolegle do żywej czynności wydzielania, zdają się istnieć również warunki dla dyffuzyi przychylne (może wskutek bardzo obfitego przypływu krwi do gruczołu). Świadczy o tem cały szereg znalezionych przez Engling'a[1]) w colostrum składników krwi jako to mocznika, cukru gronowego, (?) lecytyny, w normalnem mleku wcale, lub też tylko w bardzo nieznacznych ilościach spostrzeganych, a wreszcie niezwykle obfita ilość albuminy w takiem mleku.

7. Zdzisław Zawałkiewicz „**Nowa metoda piknometrycznego oznaczania gęstości tłuszczów miękkich**".

Za pomocą dotychczasowych metod umiemy oznaczyć gęstość tłuszczów półpłynnych tylko dla temperatur wyższych od punktu topliwości tychże.

Aby umożliwić oznaczanie gęstosci ciał takich także w temperaturach zwykłych, które głównie przy oznaczaniu gęstości uwzględniamy, należy piknometr wypełniony stopioną substancyą, ktorej gęstość oznaczamy, oziębiać cienkimi warstwami od dołu ku górze, a tworzące się przytem w naczyniu — wskutek kontrakcyi — wolne miejsca uzupełniać coraz to nowemi ilościami tejże.

---

[1]) Forschungen auf dem Gebiete der Viehaltung r. 1878 str. 101. refer. w wspomn. dziele Koniga t. I.

W tym celu złożył autor aparat, którego wygląd i użycie są następujące:

Część dolna aparatu służy do utrzymywania zanużonej w niej części piknometru w temperaturze, w której oznaczenie wykonujemy, podczas gdy zadaniem części górnej aparatu utrzymywać nieoziębioną jeszcze część piknometru w temp. o 10—15° C. wyższej od temperatury, w której oznaczany tłuszcz się topi. W części dolnej jako chłodnicy użyto exsikatora Ehmanna. Na spód wewnętrznego klosza tejże chłodnicy wprowadza się nieprzerwanie strumień wody o żądanej temperaturze, a nadmiar tej wody wylewa się sam za pośrednictwem klosza zewnętrznego poza aparat. Część górną aparatu od dolnej części gęstą siatką drucianą, a z zewnątrz cienkim kloszem szklannym oddzieloną, ogrzewa się do odpowiedniej temperatury, przy pomocy pierścienia gazowego dla sześciu całkiem małych płomieni[1]).

Piknometr zastosowany do tego aparatu jest cienką u dołu spłaszczoną bańką szklaną (10—20 cm^3 objęt.) o dwu wtopionych w nią rurkach włoskowatych. Rurka dłuższa otwiera najniższą część piknometru, podczas gdy przeciwnie krótsza otwiera bańkę w miejscu jej najwyższem. Rurkę dłuższą piknometru łączy się rurką kauczukową z wydłużonym obłym rezerwoarem większym, wypełnionym uprzednio oznaczanym tłuszczem, a rurkę krótszą łączy się z takimże rezerwoarem objętych metalowym pierścieniem przyłączoną jest termometr służący do wskazywania temp. górnej części aparatu.

Całe urządzenie piknometryczne wprowadzamy do wnętrza klosza przez górny otwór tegoż i zaczynamy takowy ogrzewać. Tłuszcz topiąc się spływa z większego rezerwoaru i wypełnia piknometr od dołu ku górze, a nadmiar tegoż wydostaje się z piknometru do rezerwoaru mniejszego. Po ustaleniu się poziomu tłuszczu w obu rezerwoarach usuwamy urządzenie piknometryczne do chłodnicy tak, aby piknometr dotykał dnem powierzchni odpływającej wody i co 5—10 minut zanurzamy go coraz głębiej (o 2—3 *mm.*) we wodę. Tak więc krzepnie tłuszcz w piknometrze i oziębia się cienkimi warstwami wprost do temperatury, dla której oznaczenie chcemy wykonać, a równocześnie poziom stopionego tłuszczu w rezerwoarze mniejszym — uzupełniającym — powolnie się obniża.

---

[1]) Aparat w braku gazu można równie dobrze ogrzewać małemi 4—6 płomykami świec woskowych.

Po skończeniu tej operacyi odłącza się szybko piknometr od rezerwoarów, a po oczyszczeniu takowego z wody odważa.

Oto niektóre cyfry otrzymane powyższą metodą:

	Punkt topliwości	Temperat. oznaczania	Oznaczania	znaleziony (ciężar właściwy)	przeciętny (ciężar właściwy)
Żółta wazelina Hella & Co.	37 38°	16°	1.	0.88225	0.88273
			2.	0.88322	
Smalec	41—42°	16°	1.	0.94044	0.94083
			2.	0.94122	
Masło	34—35°	16°	1.	0.93174	0.93175
			2.	0.93176	
Lanolina Liebreicha	44—44·5°	16°	1.	0.95169	0.95178
			2.	0.95187	
		28°	1.	0.93561	0.93565
			2.	0.93571	
		3°	1.	0.96685	0.96685

Bliższe szczegóły tyczące się samej metody, oraz dowody dokładności tejże znaleść można w rozprawie autora »Über eine neue pyknometrische Dichtebestimmungs-Methode der weichen Fette« — Sitzgsb. der k. Akademie der Wissenschaften in Wien. Bd. CIII. Abth. II. b. Febr. 1894.

O godz. pierwszej nastąpiła przerwa. Dalszy ciąg posiedzenia o godzinie trzeciej.

8. Br. Znatowicz z Warszawy. **„O świetle gazowo-żarowem własnego pomysłu“.**

Odczyt ten zapowiedziany w sekcyi chemicznej VII. Zjazdu przyrodników i lekarzy polskich, został w wykonaniu ograniczony do demonstracyi wynalazku, bez opisu przygotowania ciała żarowego i konstrukcyi palnika, ponieważ autor był zmuszony podać swój wynalazek do opatentowania. Demonstrowane światło żarowe posiada odcień różowy, natężeniem zbliża się do Auerowskiego (60 do 79 świec normalnych angielskich przy zużyciu 4, 5 stóp sześc. ang. gazu na godzinę). Wyższość jego nad Auerowskiem wynalazca

widzi w mniejszej zawartości promieni fioletowych i ultrafioletowych, męczących oko skutkiem działania chemicznego na siatkówkę a z drugiej strony — w taniości przetworów, z których przygotowuje swoje ciała żarowe.

Nadto przedstawiono prace:

9. Bolesław Nowiński: **„Ferrum carbonicum saccharatum"** (z laborat. chemii farmac. prof. Mentiusa w Warszawie).

Preparat ten, używany nader często, tem zwraca na siebie uwagę farmaceuty, że powinien przedstawiać sobą czysty węglan żelazawy, albowiem, jak chce Farmakologia, żelazo jedynie w takiej postaci posiada łatwość wsasywania się w organizm przez ścianki żołądka, jak również nie utrudnia trawienia. W samej rzeczy zaś często już po kolorze zauważyć się daje, że preparat zadaniu swemu nie odpowiada, zawierając mniejsze lub większe ilości tlenku żelazowego. Wielkie ma tu bezwątpienia znaczenie czystość użytych materyałów i staranne ochranianie preparatu od zewnętrznych wpływów, jak wilgoci, powietrza i t. p. Powody te jednakże nie są jedynymi. Zło leży także w sposobach przygotowania, jakie są dotychczas stosowane. Pomijając stare i źle strzeżone preparaty, mające zwykle barwę ciemno-brunatną, lub nawet czerwonawą i trudno rozpuszczające się w wodzie zakwaszonej HCl lub H_2SO_4 bez wydzielenia CO_2, najlepsze nawet z nich zawierają zawsze różne ilości tlenku żelazowego. Przyczyna tego leży w wielkiej skłonności żelaza do utleniania się. Sole żelazawe przechowują się nader trudno w stanie czystym i zwykle zawierają choćby ślady tlenku żelazowego. Tak samo rzecz się ma i z Ferr. carb. sacch., które, będąc przygotowywanem przy dostępie powietrza, musi się utleniać, tembardziej, że według wymagań Farmakopei, woda używana do osadzania i przemywania preparatu, powinna być przegotowaną, przyczem czas gotowania nie jest oznaczonym, a zatem używa się zwykle wody raz jeden przegotowanej, a takowa zawsze zawiera tlen, a dzięki temu świeżo osadzony węglan żelazawy utlenia się pod wpływem dwóch czynników, a mianowicie: tlenu atmosfery i tlenu rozpuszczonego w wodzie. Przytoczę tutaj przebieg charakterystyczny objawów, jakie mają miejsce, gdy przygotowujemy preparat, trzymając się ściśle wskazówek Farmakopei. Przygotowywałem w tym celu preparat, używając chemicznie czystych materyałów. Otóż już przy rozpu-

szczaniu siarkanu żelazawego w wodzie, utworzył się żółto-brunatny osad tlenku żelazowego według równania

$$6\,Fe\,SO_4 + O = Fe_2\,O_3 + 2\,Fe_2\,(SO_4)_3$$

Po przefiltrowaniu osad ten pozostał na filtrze i rozpuszczony w *HCl* dał charakterystyczne odczyny z żelazo-sinkiem $(K_4\,FeCN_6)$ i siarko-sinkiem $(KCNS)$ potasu. Woda użyta do przemywania otrzymanego w następstwie przez osadzenie roztworem dwuwęglanu sodu roztworu siarkanu żelazawego, zawierała także siarkan żelazowy $(Fe_2\,(SO_4)_3)$, jak się o tem łatwo można było przy pomocy wyżej wymienionych reakcyi przekonać. Przemyty ostatecznie zmięszany z cukrem i wysuszony węglan żelazawy przedstawiał jasny proszek o barwie szaro-brunatnej. Rozpuszczał się w wodzie zakwaszonej *HCl* z wydzieleniem CO_2 i tworzył roztwór mętnawy z zielonawo-brunatnem zabarwieniem. W roztworze był tlenek żelazawy i żelazowy.

Teraz pozostaje tylko określić, jaka ilość żelaza uległa utlenieniu.

Otóż, gdyby cała użyta ilość (50 *grm*) siarkanu żelazawego przeszła w węglan żelazawy, to powinnibyśmy otrzymać 20, 86 *grm* $Fe\,CO_3$ według następującej proporcyi

$$278 : 116 = 50 : X,$$

gdzie 278 waga cząsteczki krystalicznego siarkanu żelazawego, 116 waga cząsteczki $Fe\,CO_3$, a 50 ilość wziętego siarkanu żelazawego. Mianowanie roztworem chem. cz. kameleonu jednego grm. preparatu rozpuszczonego w wodzie zakwaszonej $H_2\,SO_4$ wykazało tylko 6,4% żelaza w postaci tlenku żelazawego, czyli po obliczeniu utworzyło się tylko 14 *grm* $Fe\,CO_3$, a pozostała część uległa utlenieniu. Wogóle znajdowało się 9,7% *Fe* w preparacie, t. j. 3,3% w postaci tlenku żelazowego.

Przygotowany po raz drugi preparat z tą różnicą, że użyłem wody nieco dłużej gotowanej (około ½ godziny) i zakwasiłem ją kilkoma kroplami $H_2\,SO_4$ w chwili rozpuszczania siarkanu żelazawego, dał wyniki nie o wiele lepsze. Mianowicie zawierał on 6,6% tlenku żelazawego, t. j. o 0,2% więcej niż pierwszy.

Następnie po raz trzeci przygotowałem preparat, używając wody 2½ – 3 godzin gotowanej. Przyrządziwszy roztwór $Na\,HCO_3$, pomieściłem go w rozdzielaczu i następnie dodałem roztwór siarkanu żelazawego, a napełniwszy wodą naczynie, pozostawiłem do odstania się utworzonego osadu $Fe\,CO_3$. Osad ten swoją blado-zielo-

nawą barwą przypominał mlekan żelazawy. Oddzieliwszy następnie około $^3/_4$ części wody pipetą, dolałem świeżej, skłóciłem i pozostawiłem do powtórnego odstania się. Czynność tę powtarzałem dopóty, dopóki woda dawała z $BaCl_2$ białe zmętnienie. W tym właśnie czasie część $FeCO_3$ musiała się utlenić, jak to można było wnioskować ze zmienionej barwy osadu. W każdym razie ilość powstałego tlenku żelazowego nie była znaczną i zwiększyła się dopiero wtedy, kiedy węglan żelaza został umieszczony wraz z cukrem w parownicy na kąpieli wodnej do wysuszenia. Wtedy powierzchnia jego stała się czerwonawą od tworzącego się tlenku żelazowego.

Po ostatecznem wysuszeniu okazało się, że preparat zawierał 7,3% tlenku żelazawego, a 2,5% tlenku żelazowego, tj. wogóle 9,8% żelaza.

Ponieważ starałem się zachować wszelką ścisłość przy przygotowywaniu preparatu, przeto sądzę, że tak wielka ilość, mianowicie 2,5% tlenku żelazowego, powstała jedynie przy suszeniu na kąpieli wodnej tj. pod wpływem dostępu powietrza, albowiem woda użyta do przemywania nie zawierała nawet śladów tlenu. Bardzo jest prawdopodobnem, że utlenianie to odbywa się jeszcze łatwiej dzięki wilgoci preparatu i podwyższonej temperaturze. Wtedy to węglan żelazawy rozkłada się z wydzieleniem bezwodnika węglowego.

$$2\,FeCO_3 + O + 3\,H_2O = 2\,CO_2 + Fe_2(OH)_6$$

Chcąc sprawdzić to przypuszczenie przygotowałem preparat po raz czwarty, starając się tym razem unikać zetknięcia go z powietrzem i używając wciąż jedynie wody $2^1/_2$ godziny gotowanej, t. j. nie zawierającej tlenu. Tym razem zamiast używać handlowego siarkanu żelazawego, rozpuściłem chem. cz Fe w rozcieńczonym kwasie siarkowym (1 : 10) w kolbie, z której uprzednio wypędziłem powietrze bezwodnikiem węglowym, a następnie zamknąłem klapką Bunsena. Określiwszy następnie kameleonem ilość tlenku żelazawego zawartą w jednym sześć. cm. roztworu, wziąłem potrzebną mi ilość tego ostatniego pipetą i zmięszałem z roztworem dwuwęglanu sodu w rozdzielaczu, napełniwszy go wodą, i pozostawiłem do odstania się. Utworzył się bardzo jasny szarawo-zielonawy osad, który dość prędko osiadł na dno. Po kilkakrotnem przemyciu spłókałem go na filtr, a kiedy woda ociekła, wstawiłem w eksikator wypędziwszy z niej powietrze bezwodnikiem węglowym. W tem właśnie odstąpiłem od istniejących przepisów, które nakazują wilgotny węglan żelazawy zmięszać z cukrem i suszyć w ciepłem miejscu. Po kilku dniach, kiedy $FeCO_3$ już podsechł, zmięszałem go z cukrem

i znów pozostawiłem w eksikatorze. Utraciłem przytem część żelaza, która przeniknąwszy na wskroś ścianki filtra nie mogła być oddzieloną. Po ostatecznem wysuszeniu preparat przedstawiał się w postaci jasnego proszku szaro-zielonawej barwy i rozpuszczał się w wodzie zakwaszonej z dość obfitem stosunkowo wydzieleniem bezwodnika węglowego.

Tak otrzymany preparat przy mianowaniu kameleonem wykazywał zawartość 8,4% *Fe* w postaci węglanu żelazawego. Ogólna zawarta w nim ilość tlenku żelazawego była mniejszą niż w poprzednim, mianowicie 9,4% *Fe*, co się tłomaczy tem, że nie wszystko żelazo dało się zdjąć z filtra. Bądź co bądź znajdowała się w nim najmniejsza ilość tlenku żelazowgo, która powstała wskutek tego, że preparat nie był całkowicie od wpływów atmosferycznych izolowanym. Najprzód przy otwieraniu rozdzielacza i przemywaniu osadu, następnie przy ściekaniu wody na filtrze, wreszcie wyjmowaniu z eksikatora i mięszaniu z cukrem, mogła się utworzyć pewna ilość tlenku żelazowego. Nie zastanawiając się w tem miejscu nad możliwością obmyślenia nowych sposobów przygotowywania Ferr. carb sacch. jak np. całkowite przygotowywanie w atmosferze bezwodnika węglowego, co w praktyce byłoby prawie zawsze niemożliwem, a w każdym razie bardzo trudnem, pomijając zupełnie mogące się wytworzyć w przyszłości nowe metody, któreby posłużyły ku przygotowaniu tego preparatu, ośmielam się postawić następujące wnioski przy stosowaniu obecnie istniejących.

1. Używać do osadzania i przemywania $FeCO_3$ wody nie zawierającej nawet śladów tlenu.

2. Brać świeżo przygotowany roztwór żelaza w rozcieńczonym kwasie siarczanym, przyczem żelazo powinno być w nadmiarze, aby zapobiedz tworzeniu się tlenku żelazowego, lub też po rozpuszczeniu w zakwaszonej wodzie siarkanu żelazowego, gotować następnie z żelazem (najlepiej w proszku) dla przeprowadzenia soli żelazowej w żelazawą.

3. Określać mianowaniem znajdujący się w roztworze tlenek żelazawy i brać go odpowiednią ilość, nie przywiązując uwagi do mogącego znajdować się w roztworze tym tlenku żelazowego i

4. Suszyć (jeżeli można — w eksikatorze) otrzymany $Fe\,CO_3$, a później dopiero dodawać cukier.

Przy zastosowaniu powyższych ostrożności będzie można otrzymywać preparat niezupełnie wprawdzie czysty, ale w każdym razie

możliwie zbliżony do tego, jaki powinien odpowiadać warunkom wymaganym przez Farmakologię.

10. A. Jaworowski: **„Porownanie wartości niektórych związków aromatycznych jako odczynników na miedź“.**

W r. 1891 zaleciłem fenol jako czuły i charakterystyczny odczynnik na miedź. Podane w tym względzie przezemnie szczegóły należy mi na tem miejscu powtórzyć, ponieważ mają one bliski związek z przedmiotem zaznaczonym w nagłówku.

Płyn, w którym podejrzywa się obecność miedzi, zadaje się w obfitym nadmiarze amoniakiem a następnie 1 lub 2 kroplami bezbarwnego fenolu i zostawia w t^0 15^0; po upływie $^1/_2$ godziny niebieska lub niebieskawa barwa płynu zmienia się na jasno-niebieską, niebiesko-zieloną lub zieloną albo brudno-zieloną, przyczem ciemnieje ona, a płyn jednocześnie mętnieje [1]). Przy skłóceniu takiego płynu z eterem (lub chloroformem) na granicy dwóch warstw tworzy się pierścień ciemno-brunatnego osadu, nierozpuszczalnego w wodzie, górna warstwa przy tem płynu zabarwioną jest na brunatno. Po zakwaszeniu kwasem solnym górna warstwa płynu staje się intenzywniej zabarwioną, dolna — ma barwę jasnoróżową. Przyspieszyć wytwarzanie się barwnika fenolowego, oraz zciemnić płyn można przez ogrzanie. W tym razie jednak zabarwienie się płynu jest cokolwiek odmienne, mianowicie — już po $^1/_2$ minutowem ogrzewaniu niebieska barwa płynu zamienia się na zieloną, brunatno-zieloną i następnie ciemnieje; po ostudzeniu płyn przybiera niekiedy barwę ciemno-niebieską (w razie nieobecności większej ilości *Cu*).

Przy dochodzeniu miedzi mniej jest ważną okoliczność tworzenia się barwników, przechodzących do eteru. Taki sam odczyn, chociaż o wiele wolniej, następuje jak się przekonałem i w obecności innych metali *(Al, Fe)* jak również i substancyi utleniających $(H_2 O_2, Mn_2 O_3)$. Ważne tu jest natomiast zabarwienie się wodnego płynu, które zależnie od ilości metalu *(Cu)* jest niebieskie (płyn

---

[1]) Zapewne obok barwników fenolowych tworzy się podwójny związek, złożony z NH_3 i soli miedziowej kwasu aromatycznego. Że późniejsze intenzywne zielone zabarwienie płynu nie pochodzi od fenolanu miedzi, to przekonałem się z tego. że rozczyn fenolanu miedzi, otrzymany przez zmieszanie fenolanu *Ba* z siarkanem *Cu* i zadany amoniakiem, wcale nie posiadał tej intenzywności, co płyn, będący w mowie.

mocno mętny), niebiesko-zielone, lub zielone, albo też (w obecności śladu *Cu)* brudno zielone i które pozbawia się brunatnego odcienia, po skłóceniu płynu z eterem. W obecności wszakże niezmiernie małych ilości *Cu* (gdzie np. $K_4 \, Fe \, Cy_6$ dają wątpliwe zabarwienie) po $^1/_2$ godzinnem staniu, płyn przybiera brudno zielono-brunatną barwę, która nie zmienia się i po skłóceniu płynu z eterem. Jeżeli płyn taki stoi około 20 godzin to po skłóceniu z eterem ma barwę ciemno-zieloną. Opisany tu odczyn miedzi jest o wiele czulszym od wszystkich dotąd innych, a pod względem pewności nie ustępuje innym. Można dodać nawet, że miedź jest jedynym metalem (zwłaszcza w szeregu dających z $HCl + H_2 \, S$ osad), który z fenolem i amoniakiem daje wyszczególnione już zabarwienie (wodnego płynu !).

Szczegóły powyższe należy mi uzupełnić nadmienieniem, że o ile ogrzewanie przyspiesza opisany wyżej odczyn, o tyle szkodzi ono czułości tegoż odczynu (prawdopodobnie wskutek trudniejszego przystępu powietrza wzgl — tlenu): badanie przeto płynu, w którym domyślamy się śladów miedzi, należy prowadzić na zimno a ostateczny wniosek stawiać nie prędzej jak po parogodzinnem staniu poddanego badaniu płynu.

Podobnie nieco do fenolu zachowuje się rezorcyna, α. naftol i β. naftol. Doświadczenia dokonane z hydrochinonem oraz kwasem benzoesowym i salicylowym dały tak małoznaczące wyniki, że pozwolę sobie pominąć je milczeniem.

Do badania używane były trzy amoniakalne roztwory miedzi: jeden, którego słup długi na 8 cm^3 nie posiadał barwy, drugi, posiadający w tych samych warunkach barwę jasno-niebieskawą i trzeci, którego słup długi na $1 \, ^1/_2$ *cm* przedstawiał barwę jasno-niebieską.

Oto wyniki doświadczeń

Z płynem pierwszym:

tylko rezorcyna powoduje natychmiastowe zabarwienie się płynu na brunatno;

po upływie 10 minut

kwas karbolowy	bez zmiany
rezorcyna	ciemno-brudno-zielone
α. naftol	szaro-fioletowe
β naftol	żółte

Po upływie dwóch godzin płyn wytrawiono eterem.

Kwas karbolowy	g.[1]) = żółto-brunatnawa;	d.[2]) = brudno-zielona
rezorcyna	„ = bezbarwna;	„ = ciemno-niebies.
α. naftol	„ = brunatnawa	„ = w odbitem świetle ciemno-niebiesko-fioletowa, w przepuszczonem brudno-czerwonawo-fioletowa.
β. naftol	„ —	—

Płyn drugi po upływie kwadransa.

Kwas karbolowy	zielonkawo niebieskawe
rezorcyna	(po upływie 1 minuty — brudnawo-ciemno-zielone) ciemno-niebieskie
α. naftol	w odbitem świetle niebieskawo-fioletowe, w przepuszczonem — fioletowo-brunatne
β. naftol	zielono-żółtawe.

Płyn trzeci po upływie 1–2 minut.

Kwas karbolowy	bez zmiany
rezorcyna	ciemno-brunatny z odcieniem zielonkawym
α. naftol	ciemno-szare z odcieniem fioletowym
β. naftol	ciemno-zielone z odcieniem niebieskawym.

Z powyższego widać, że najczulszym odczynnikiem na miedź jest rezorcyna, następnie należałoby umieścić α. naftol, potem β. naftol i w końcu fenol

Pracę niniejszą uzupełniam nadmienieniem, iż oba naftole zmięszane z wodnym roztworem amoniaku nie zmieniają się w ciągu kilku godzin i rezorcyna w ilości 1 *gr* zmięszana z 15 *gr* roztworu amoniaku po upływie dwóch godzin nadaje płynowi barwą zieloną.

11. A. Jaworowski i R. Srzedzińska: **„Przyczynek do nauki o dochodzeniu alkaloidów przy pomocy aldehydów i ketonów“.**

Wroku 1893 za pośrednictwem »Wiadomości farmaceutycznych« podane zostały nowe odczyny na cukier gronowy (A. Jaworowski. Wiad. farm. XX. Nr. 17). Zaznaczono tam, że nietylko cukier gronowy lecz i aldehydy jak również ketony dają barwnikowe reakcye z roztworem alkaloidu w stęż. kwasie siarkowym. W niniejszej pracy mamy za zadanie przedstawić

[1]) g. = warstwa górna; [2]) d. = warstwa dolna.

nowe szczegóły, które zebraliśmy przy badaniu alkaloidów przy pomocy paraaldehydu.

W powyższej tabeli zestawione są wyniki, otrzymywane natychmiast po dodaniu roztworu paraaldehydu z wynikami otrzymywanymi po upływie 10 minut lub jednej godziny.

Atropina. Po upływie pół minuty żółtawy [1]) ledwie dostrzegalny po upływie 10 minut w dole żółtawy w górze brunatny. Po upływie 20 minut barwa w górze jasno-fuksynowa. Po upływie trzech godzin ciemno brunatna.

Kokaina. Bez zmiany.

Kodeina. W pierwszej chwili pierścień brunatnawy, po dziesięciu minutach to samo.

Sparteina. Odrazu pierścień żółty, dalej zmiany żadnej.

Podophylotoxina. Z kwasem żółtawy a potem jasno-ceglasty.

Emetina Z kwasem żółty, pierścień ciemniejszy, niewyraźny, po godzinie brunatny.

Thebaina. Jasno-żółty i pierścień cieniutki brunatny; zmiany żadnej (po upływie godziny).

Colchicyna. W dole żółto-cytrynowy, w górze brunatnawy.

Pilokarpina. Żadnej zmiany.

Apomorfina. W dole zaledwie żółtawy, w górze jasno-fuksynowy.

Chinina. W pierwszej chwili zaledwie żółtawe, po upływie dwóch godzin brunatny.

Nikotyna. Odrazu brunatnawy; bez zmiany (po upływie kwadransu).

Koniina. Bez zmiany.

Akonityna. Z kwasem brunatnawe: po 10 m. brunatny pierścień. Po upływie godziny ciemno-czerwono-brunatny pierścień.

Morfina. Brunatnawy.

Doświadczenia wykonywane były w ten sposób: do probówki suchej, zawierającej około 2 cm^3 stęż. kw. siarkowego, dodawano około 0,005 *gr* alkaloidu, który starano się rozprowadzić po powierzchni płynu, na którą następnie po ściance naczynia puszczano kroplami 0,8% wodny roztwór paraaldehydu.

Czy aldehydy (jak również ketony) mogą mieć doniosłe praktyczne znaczenie dla chemii sądowej, nie możemy odpowiedzieć, dopóki nie zostaną dokonane doświadczenia z rozmaitymi aldehydami szeregu tłuszczowego i aromatycznego.

---

[1]) Mowa o pierścieniu, który tworzy się na granicy warstwy H_2SO_4 i warstwy roztworu paraaldehydu.

12. Prof. Dr. Bronisław Radziszewski: **„O działaniu bromu na bromki alifatyczne“.**

13. Brunner omawia sprawę spolszczenia nowej nomenklatury chemicznej ułożonej przez kongres genewski.

Na wniosek p. W. Włodzimirskiego sekcya chemiczna uchwaliła:

Sekcya chemiczna uznaje niezbędną potrzebę zaprowadzenia na wszechnicach i politechnice stałych kursów badania artykułów spożywczych, obowiązkowych dla farmaceutów i tych chemików, którzy pragną uzyskać kwalifikacyę na chemików kontrolujących jakość żywności.

Na wniosek p. Romana Załozieckiego uchwalono:

Sekcya chemiczna zaleca chemikom polskim żywsze zajęcie się naukowem badaniem rop, wosku ziemnego i minerałów bitumicznych krajowych.

Obydwa wnioski przekazano komitetowi wykonawczemu VII. Zjazdu lekarzy i przyrodników polskich celem dalszego urzędowania.

O godz. 5. zamyka przewodniczący posiedzenie żegnając zgromadzonych.

Prace

przedłożone na posiedzeniach sekcyi geologicznej

VII. Zjazdu lekarzy i przyrodników polskich we Lwowie.

---

1. Dr. Rudolf Zuber: **„O węglu kamiennym w Kordylierach argentyńskich“.**

Występowanie formacyi węglowej w Kordylierach argentyńskich było do niedawna bardzo wątpliwem. Formacya, która najpierw jako taka była opisana przez Burmeister'a okazała się na podstawie późniejszych badań Stelznera, Geinitza, Zubera i Szajnochy znacznie młodszą, a mianowicie przynależną do systemu retyckiego lub górno-tryjasowego.

Dopiero w ostatnich latach znaleziono w prowincyi San Juan koło miejscowości Retamito zwęglone rośliny, które zbadane przez prof. Szajnochę okazały się niewątpliwie przynależnemi dó systemu węglowego.

Pózniej znaleziono bardzo pięknie wyglądający węgiel czarny znacznie dalej na południu, a mianowicie u źródłowisk rzek Diamante i Atnel w prowincyi Mendora, w departamencie San Rafael już blisko granicy Chileńskiej.

Prelegent wezwany został w marcu r. 1892. do zbadania tej formacyi na miejscu i doszedł do wyników następujących:

Wysokie łańcuchy górskie składające tamtejsze Kordyliery, składają się przeważnie z łupków i wapieni przeważnie jurajskich i kredowych ze znacznemi wtrąceniami czerwonych piaskowców i ogromnych pokładów gipsu. Wszystkie te warstwy objawiają bardzo stały kierunek *N—S* i nachylenie ku *W*, i są często poprzerywane przez skały wybuchowe, a głównie przez anderyty

bazalty i forolity. W kilku głębiej wciętych dolinach znaleziono odłamki węgla kamiennego, a przy dalszych poszukiwaniach skonstatowano (poszukiwania te zarządził ówczesny minister Mendory Dr. José Antonio Salas) istnienie licznych równoległych wyraźnych warstw tego węgla na przemian z ciemnymi lub pstrymi piaskowcami, łupkami i zlepieńcami.

Zbadawszy te wystąpienia dokładnie przekonał się prelegent, że wszystkie te warstwy okazują kierunek *W—E* i upad stromy ku *N* i leżą niezgodnie pod główną masą formacyj poprzednio wspomnianych.

Skamielin wprawdzie w warstwach towarzyszących węglowi dotąd nie znaleziono, jednak znaczna niezgodność z formacyami młodszemi, jakość węgla i wyglądanie skał temuż towarzyszących skłoniły prelegenta do przypuszczenia, że mamy tu do czynienia z formacyą węgla kamiennego albo co najwyżej permską.

Późniejsze odkrywki wykonane na podstawie wskazówek prelegenta zaczęły dawać coraz lepsze rezultaty.

Warstwy węgla czystego okazują miąższość od kilkudziesięciu centymetrów aż do kilku metrów.

Dyagnozę prelegenta potwierdził w zupełności następnie geolog muzealny z La Plata, p. R. Hauthal. Natomiast profesor uniwersytetu z Córdoby, Dr. Bodenbender starał się udowodnić później, że to nie jest węgiel, lecz jakaś substancya bitumiczna, którą nazwał zwęglonym asfaltem (asfalto carbonizado) i która nie tworzy osobnej warstwowanej formacyi, lecz nieregularne żyły i słoje w utworze retyckim Kordylierów.

Tymczasem analizy i próby techniczne, wykonane już poprzednio w Buenos Aires przez kilku chemików, okazały, że mamy przed sobą bardzo dobry węgiel kamienny. Obecnie wykonał i prelegent analizę okazów osobiście na miejscu zebranych i otrzymał wynik następujący:

H_2O . .	1,64		
C . . .	75,97	czyli po odliczeniu wody, popiołu i siarki:	
H . . .	6,49		
S . . .	3,92	C . . .	82,60
$O+N$ . .	8,52	H . . .	8,14
popiół . .	2,46	$O+N$ . .	9,26
Suma .	100,00		100,00

Ten wynik rozbioru w połączeniu z wyglądaniem i innemi własnościami zakwestyonowanego minerału dowodzą niezbicie, że to jest prawdziwy węgiel kamienny i to bardzo dobrego gatunku

Również co do budowy i występowania tej formacyi węglonośnej obstaje prelegent w zupełności przy swem zdaniu pierwotnem, a późniejsze doniesienia listowne od Dra Salas'a o dalszych poszukiwaniach potwierdzają coraz lepiej te przypuszczenia.

Skoro tylko komunikacya będzie łatwiejszą (główna odkrywka Dra Salasa leży 3125 metrów nad poz. morza) i stosunki polityczne Argentyny jaśniejszymi, to niezawodnie rozwinie się tam górnictwo na wielką skalę, a to tem więcej, że jeszcze znacznie dalej w Patagonii także znaleziono węgiel podobny. Widocznie więc formacya ta odznacza się znacznem rozprzestrzenieniem w Kordylierach.

Na uwagę zasługuje jeszcze, że chemik Dr. J. J. Kyle w Buenos Aires znalazł w popiele tego węgla znaczniejszą ilość kwasu wanadowego. Prelegent pomimo licznych prób wanadu nie znalazł, zielone zaś naloty krystaliczne na szczelinkach występujące okazały się węglanem i fosforanem miedziowym. Niedawno jednak znalazł A. Mourlot ponownie wanad w popiele węgla tamtejszego. Widocznie więc pierwiastek ten musi się tam znajdować w sąsiedztwie w znaczniejszej ilości. Obszerniejszą pracę o tym węglu ogłosi prelegent w pismach zawodowych.

2. Józef Grzybowski: asyst. gabin. geolog. Uniw. Jagiellońsk.
„Dotychczasowe rezultaty badań mikroskopowych namułów wiertniczych galic. kopalń naftowych".

Głównym szkopułem, dla którego geologia Karpat powolnie tylko się rozwija jest znany powszechnie brak skamielin w obrębie karpackiego piaskowca. I dziś jeszcze mimo, że dzięki licznym pracom obcych i polskich badaczy, zdołano wyznaczyć w Karpatach pewne horyzonty i jaśniejsze do geologii karpackiej wprowadzić pojęcia, pozostaje jeszcze dosyć kwestyi spornych i nienależycie wyjaśnionych. Skamieliny nieliczne znane dotychczas nie przedstawiają dotąd widocznie niezbitych argumentów co do wieku i stratygraficznego położenia zawierających je warstw, skoro jak tego najnowsza praca Uhliga dowodzi, horyzonty na podstawie ich wyznaczone zostały dziś zakwestyonowane. Cóż mówić o innych, z których skamielin wcale prawie dotąd nieznamy.

Wobec takiego braku szczątków organicznych czy nie nale-

żałoby zwrócić baczniejszej uwagi na skamieliny, które w szczęśliwiej uposażonych okolicach jedynie tylko oko palentologa zwracają na siebie, t. j. na otwornice.

Wzmianki w literaturze karpackiej o tych skamielinach już od dosyć dawna się datują; najpierw z pośród nich wspominane są numulity tak charakterystyczne dla formacyi eoceńskiej. Od czasów Altha począwszy liczba miejscowości, w których je znaleziono, wzrasta ciągle i dały nawet one sposobność do wydzielenia wśród trzeciorzędu galicyjskiego poziomu, nazwanego piaskowcem numulitowym.

Inne rodzaje otwornic później dopiero doczekały się wzmianki. PP. Kreuz i Zuber w opisie swym okolic Mraźnicy i Schodnicy wspominają między innemi o piaskowcu płytowym, w którym znachodzą się liczne otwornice z rodzajów: Rotalina, Cristellaria, Textularia, Globigerina; piaskowce z Pasiecznej prócz numulitów zawierają według opisu inne jeszcze otwornice. Z okolic Sękowy opisują pp. Dunikowski i Walter wapnisty piaskowiec zawierający Rotaliny, Cristellarie i Numulity. Prof. Szajnocha cytuje Alveoliny z Małastowa, Uhlig wreszcie, któremu należy się zasługa pierwszeństwa w opracowaniu fauny otwornicowej piaskowców karpackich, opisuje liczne formy z Woli łużańskiej i okolicy.

W r. 1891. odkrył prof. Szajnocha w okolicy Dukli piaskowce zawierające również faunę otwornicową, która opracowana przezemnie, niedługo zapewne ukaże się w druku. Wykazała ona identyczność warstw tych z warstwami z Woli łużańskiej, wykazała dalej co ważniejsza, że występowania otwornic w piaskowcu karpackim nie są bynajmniej odosobnione. Raz zwróciwszy na tę okoliczność uwagę, począłem szukać otwornic i gdzieindziej, i rzeczywiście znalazłem je w iłach czerwonych i marglach z Wadowic, w marglach z Lusiny, w iłach z Bernichowy, z Liska i t. d.

W czasie, kiedym był zajęty przeglądaniem tych materyałów p. radca górn. Walter, zajmujący się podówczas kopalnią nafty w Białobrzegach, przyniósł do zakładu geolog. kilka ułamków dobytych z szybu ciemnych łupków, co do których zachodziła wątpliwość czy nie są one przypadkiem menilitami. Podczas poszukiwań za łuskami ryb, wpadły mi w oko odciski a następnie na świeżych przełamach i szczątki skorupek otwornic. P. Walter proszony przezemnie dostarczył mi materyałów i z innych horyzontów tegoż szybu i wszędzie znalazły się otwornice. Zachęcony tem p. Walter, postarał się o materyały i z innych kopalń, a gdy i te podobne

dały rezultaty, powzięliśmy z P. Walterem myśl, badania mikroskopowego namułów wiertniczych. P. Walter na posiedzeniu Rady górniczej w grudniu ubiegłego roku postawił tedy wniosek zmierzający do subwencyonowania tychże badań, a gdy Rada górnicza do tego wniosku się przychyliła, Wydział krajowy udzielił mi subwencyi w kwocie 100 zł. w marcu b. r. z poleceniem, bym niezwłocznie do pracy przystąpił i rezultaty tejże w jak najkrótszym czasie, o ile możności w czasie Wystawy krajowej do wiadomości podał.

Chętne i życzliwe poparcie znalazło to przedsięwzięcie w szefie moim prof. Szajnosze. Omówiwszy więc z nim, kwestyę instrukcyi dla kopalń i przesyłki materyału i ukończywszy przygotowania, przedsięwziąłem w towarzystwie p. radcy Waltera wycieczkę do Klęczan, Potoka, Teroszówki, Bóbrki, Wietrzna, Iwonicza i Klimkówki, materyał stamtąd częścią sam zebrałem, częścią zostawiłem po kopalniach instrukcye z prośbą o przysyłanie namułu. Towarzystwo naftowe krajowe przyszło mi w tym względzie w pomoc wystosowawszy do zarządów kopalń okólnik polecający nadsyłanie mi próbek.

Zajęcia jednak liczne, spowodowane wzięciem przez Gab. geolog. udziału w Wystawie krajowej, nie dozwoliły mi znalezionej fauny dotychczas opracować, zdołałem tylko zestawić nadesłaną na wystawę tablicę, przedstawiającą dotychczasowe rezultaty.

Jak z tablicy przedstawionej na Wystawie (Pawilon Uniwersytecki, obok prac Gabinetu geolog. U. J.) widać, znachodzenie się otwornic w piaskowcach karpackich nie jest bynajmniej rzadkie.

Najwięcej dostarczają ich wszelakie iły, czerwone i sine, mniej łupki i piaskowce, choć i w nich są wypadki częstszego ich występowania. Należą one z rzadkimi wyjątkami do grupy form aglutynujących lub posiadających krzemionkową skorupę. Najczęściej występują rodzaje Reofa, Trochamina, Gaudryinė, Clavulina, Saccammina, Nonionina, Cornuspira względnie Ammodiscus, Lituola Astrortire, Globigerina. Przedstawiają one ciekawy pod względem paleontologicznym materyał, który być może da pewne wskazówki co do pokrewieństwa form aglutynujących i krzemionkowych z wapiennymi. Lituolidae, Nodoserinae mają analogiczne formy w obu głównych działach otwornic, o ile mi jednak wiadomo, wśród form wyższych z grupy Rotalinae nieznane były dotychczas formy o krzemionkowej skorupie, a forma znaleziona w tym materyale i oznaczona na razie jako Rotalina lithothamnica Uhlig. posiada właśnie krzemionkową skorupę.

Faunę z powyższych rodzajów złożoną spotyka się prawie wszędzie. W umieszczonych na tablicy preparatach z Potoka Klęczan, Iwonicza, Majdanu, Kamionny można te same formy zobaczyć. Stwierdzonym więc zostaje fakt występowania obfitej względnie otwornicowej fauny w piaskowcach karpackich. Chodzi tylko o to, czy i jaką one przedstawiają wartość stratygraficzną.

Tacy znawcy otwornic jak Reuss i Karrer prawie żadnego im w tym względzie nie przypisują znaczenia. Zdaniem Reussa lepiej one charakteryzują odmienne facies tej samej formacyi niż formacye odmienne nawet oddalone od siebie. Nie trzeba jednak zapominać, że zdanie to odnosi się tylko do ogólnego charakteru fauny, w szczegółowem badaniu nie można jednak z góry przesądzać, by pewne horyzonty nie mogły mieć swych właściwych lub przeważnie występujących form. Pewne daty, co do tej kwestyi znajdujemy w sporządzonej tablicy.

Forma oznaczona jako Rotalina lithothamnica znajduje się w przeszukanym materyale w dwu tylko punktach, w Potoku szyb Klobasy Nr. 5 w głębokości 190 *m* i szyb Perkinsa w 42 *m*; skąd innąd nie jest mi dotychczas znaną. Również Globigerina jak się zdaje Gl. triloba występuje w tym materyale w dwu tylko horyzontach: Potok szyb Klobasy Nr. 4 w 8 *m* i Wymysłówka k. Potoku szyb Sroczyńskiego w 42 *m*. Ostatni szyb założony był w menilitach, pierwszy u ich spodu, w namule widoczne są ułamki rogowców pochodzące z cienkich warstewek. W obu tych poziomach Globigerina stanowi wyłącznie prawie występującą formę.

Niestety z wszystkich 4 cytowanych szybów dalszych przesyłek próbek nie otrzymałem, wskutek czego nie jestem w stanie osądzić, czy w szybach tych dalsze zmiany prawidłowo i jednako by występowały. Wobec tego wartość tych dat się obniża, wstrzymać się należy od wszelkich na ich podstawie wniosków. Jeżeli jednak Hamoken w obrębie węgierskich warstw w Clarroline Szeboi zdołał przy pomocy otwornic wydzielić 2 horyzonty, jeżeli Uhligowi otwornice tylko dały wskazówki co do wieku warstw z Woli łużańskiej, przypomnieć należy, że poznanie ich będzie się mogło choć w małej cząstce przyczynić do dokładniejszej znajomości karpackich utworów. O ważności zaś dokładniejszego poznania utworów tych nie trzeba chyba długo mówić wobec tego, że utwory te właśnie mieszczą główne mineralogiczne bogactwo kraju t. j. olej skalny.

I to właśnie powód, dlaczego do pracy tej pragnę użyć przedewszystkiem materyału z kopalń naftowych. Jeśli bowiem otwornice pozwolą nam lepiej poznać karpackie górotwory, słusznem jest by pewną korzyść z tego odniosło kopalnictwo naftowe. Dziś przy coraz większym rozwoju kopalnictwa, gdy corocznie kilkanaście co najmniej nowych szybów powstaje, nie należy by dobyty materyał ginął dla nauki bezpowrotnie w dołach namułowych lub wodach potoków. Badania dalsze na powierzchni zawsze prowadzić będziemy mogli wierceń jednak litylko w naukowych celach nikt z pewnością przeprowadzać nie będzie, tem więcej w miejscowościach, w których pierwsza i druga studnia dodatnich rezultatów nie dały.

Drugim powodem niemniej ważnym, jest stan materyału, w jakim się go otrzymuje z otworu świdrowego. Wymaga on tylko bowiem przepłókania, rzadko innych manipulacyi, by mógł być do badań użytym.

Jeśli praca ta prowadzona być ma nadal z pomocą materyalną Wydziału krajowego, słusznem jest by ludzie fachowi głos swój w tej sprawie wydać mogli i opinią wyrazić. Tak też pojąwszy klauzulę Wydziału krajowego, kfóry zażądał bym rezultaty badań wkrótce do wiadomości podał, i od tychże dalsze poparcie swe zależnem uczynił, postanowiłem ledwo zaczętą pracę przedstawić jednak na zjeździe przyrodników a to z następujących względów.

Opinia zjazdu może przedewszystkiem dodatnio wpłynąć na ludzi, od których powodzenie pracy najwięcej zależy, to jest na kierowników kopalń i nakłonić ich do chętniejszego niż dotąd i regularnego przesyłania próbek, bez czego praca wyczerpująca obejść się nie może. Z drugiej strony przeprowadzenie pracy tej może nasunąć pewne kwestye i pytania, które możnaby lub należało uwzględnić. Jedną pozwolę sobie tu przedstawić. Kwestyonaryusz służący do objaśnień przesyłek próbek przygotowany ze wskazówek prof. Szajnochy obejmuje 9 pozycyi. Miejscowość, kopalnia, Nr. szybu, głębokość, rodzaj skały, czy są ślady oleju lub gazy, wreszcie czy namuł już płókany na miejscu i do jakiej głębokości szyb zarurowany. Ostatnia pozycya wskazuje czy i o ile nie ma się do czynienia z materyałem z wyższego horyzontu usuniętym.

Te kwestye zdawały się nam wyczerpywać wszystkie potrzebne daty. Może jednak nasunąć się jeszcze myśl, którą godziłoby się uwzględnić. Dopisanie jednej lub dwu pozycyi nie przedstawia-

łoby dla ekspedyenta wielkich trudności, a uzyskane daty przedstawiają zawsze wartość, choćby później dopiero miały być zużytkowane.

Pozostaje mi jeszcze do spełnienia miły obowiązek podziękowania tu publicznie wszystkim tym, którzy przyczynili się do rozpoczęcia tej pracy, przedewszystkiem więc Wys. Wydziałowi krajowemu za materyalną pomoc, następnie prof. Dr. Szajnosze, który zawsze chętnie i życzliwie swych rad i wskazówek mi udziela i nakoniec P. Radcy Walterowi, który w zebraniu i przeszukaniu materyału skutecznie mi dopomaga.

3. Stanisław Olszewski **„O korzyściach głębokiego wiercenia kanadyjskiego we Lwowie i o zaopatrywaniu miasta Lwowa we wodę".**

Zapewne podzielić raczycie Panowie moje zdanie, że wykonywane obecnie na lwowskiej Wystawie krajowej głębokie wiercenie systemem kanadyjskim, jako przedmiot jedyny i pierwszy tego rodzaju na wystawie, jest nadzwyczajnie interesującem i pouczającem, szeroka bowiem publiczność ma doskonałą sposobność przypatrzenia się urządzeniu wiertniczemu i całej czynności wiercenia głębokiego, jako wiercenie zaś, że jest dziełem nadzwyczaj wielkiej doniosłości dla wschodnio-północnej części kraju naszego i dla miasta Lwowa. Dzieło to zaprojektowane przez inżyniera górniczego Wydziału krajowego L. Syroczyńskiego zawdzięczamy nafciarzom, oni bowiem przyjąwszy zdrową myśl a poparci przez krajową Dyrekcyę wystawy i miasto, wiercenie w swoim dziale wystawowym urządzili i do znacznej głębokości doprowadzić postanowili.

Pomijając, co nam ono okaże, to bowiem gubi się jeszcze w teoretycznych przypuszczeniach, w każdym razie już dzisiaj śmiało rzec możemy, że odsłoni nam grubość formacyi kredowej t. j. senonu, a względnie, jeżeli ją przebić zdołamy, jej bezpośrednie podkłady.

O ewentualnych wynikach tego wiercenia zdania są podzielone. Istne legendy chodzą z ust do ust i zapewne nie ma nikogo z obecnych tu Panów, któregoby o wynik wiercenia nie interpelowano. W literaturze napotkałem zdanie, że wiercenie da nam z piaskowca dewońskiego w głębokości, podanej wprawdzie z wielkiem zastrzeżeniem, około 220 metrów obfitą a nawet artezyjską wodę, zdanie, które od samego początku nie trafiało do mego prze-

konania, a dziś tem bardziej, gdy szyb dochodzi 270 metrów głębokości a raporta wiertnicze notują ciągle opokę.

Cenię jednakże każdą pracę i szanuję objawione w niej zdania, jako objaw dobrych chęci służenia nauce i krajowi, zwłaszcza w tak ważnej kwestyi jak niniejsza. Mam nadzieję, że tak samo pobłażliwie ocenicie Panowie moje zapatrywania, któremi dzielę się dla tego, że przedmiot sam jest bardzo na czasie, oraz w tej miłej nadziei, że wywiązana nad tym przedmiotem dyskusya rzuci już dzisiaj pewne dodatnie światło na tę kwestyę, którą wiercenie kanadyjskie ma nam za kilkanaście tygodni wyświecić.

Nie będę Panów trudził szczegółowym opisem, jakie źródła wody miasto Lwów posiada i w jaki sposób w wodę się zaopatruje. Szczęśliwym zbiegiem okoliczności leży Lwów w kotlinie, otoczonej płaskowzgórzami, z których po kredzie czyli opoce, a więc warstwie nieprzepuszczającej spływają obfite źródła wody. Płaskowzgórza składają się bowiem z wapieni, piasków i piaskowców mioceńicznych oraz gliny i piasku dyluwialnego, które są naturalnym filtrem opadów deszczowych.

Każdy musi przyznać, że Lwów ma doskonałą a w granicach dawnej swojej siedziby nawet dostateczną ilość wody. Te źródła powinien Lwów otoczyć szczególniejszą opieką i baczyć przedewszystkiem, aby ich siła się nie zmniejszyła, gatunek wody nie pogorszył. W tym celu należy w pierwszym rzędzie przestrzegać, aby obecnych lasów nie wycinano, oraz starać się, aby wolne najbliższej okolicy miasta Lwowa przestrzenie jak najobficiej zalesić. Miasto powinno dalej baczyć na to, aby na tych wyżynach, które dostarczają miastu wodę, nie stawiano cegielń, a przy zabudowywaniu, aby kanalizacya była jak najstaranniejszą, tak glina bowiem jak i piaski i wapienie mioceniczne a z niemi i sącząca się przez nie woda mogą być łatwo zakażone, wywołując jak n. p. na przedmieściu Łyczakowskiem większe epidemie.

Potrzeba zaopatrzenia Lwowa w większe ilości wody stanęła na porządku dziennym, gdy miasto szybkiem tempem zabudowywać się zaczęło na południowych swych wzgórzach mianowicie na Gródeckiem, na Nowym Świecie, Bajkach, Wulce i na Stryjskiem, gdy przy wzrastającej sieci kanałów przepływająca przez nie woda okazała się niedostateczną, aby je należycie i stale przeczyszczać. Z istniejących obecnie źródeł nie można do nowych dzielnic miasta rurociągami wody doprowadzić, trzeba było przeto przystąpić do kopania

studni, w których nie wszędzie znajdowano obfitą i zdrową wodę. Tej więc części miasta dostarczyć zdrową a dla przeczyszczania kanalizacyi dostatecznie obfitą wodę byłoby niewątpliwie wskazanem i z przyjemnością zaznaczyć mogę, że ta sprawa weszła na praktyczne tory i jest nawet bliską rozwiązania. Dwie bowiem obrano w tym celu drogi, mianowicie, uzyskanie wody zapomocą głębokiego wiercenia lub też przez sprowadzenie wody zapomocą wodociągów z najbliższej okolicy.

Wiercenie już mamy, jest ono obecnie 270 metrów głębokie. Studya nad sprowadzeniem wody z poblizkiej okolicy powierzone pp. prof. Łomnickiemu i nadinżynierowi Wydziału krajowego Sikorskiemu, są w toku.

Aby rozwiązać pytanie, jakiego wyniku możemy spodziewać się z głębokiego wiercenia na wystawie we Lwowie, należy nam przenieść się myślą na najbliższe Podole austryackie i jego głębokie jary. Z małymi wyjątkami widzimy w odkrywkach jarów podolskich prawie poziomo ułożone bitumiczne wapienie i łupki sylurskie, piaskowce dewońskie, na nich w okolicy Niżniowa i Koropca nad Dniestrem, a wyżej ku północnej koło Monasterzysk jurasowe wapienie o charakterze rafowym, z młodszych formacyi następnie cenoman, charakterystyczny z brył fosforytowych, białą kredę senońską zwaną opoką, wreszcie piaskowce i piaski oraz wapienie miocenu i piętra sarmackiego. Glina i piaski dyluwialne wyrównywują wyżynę podolską, którą przedzielają głębokie i równoległe do siebie jary, a której monotonność przerywa piękne wzgórze Miodoborów.

Rzeczywiście pokłady syluru i dewonu, na których bezpośrednio występują jurasowy wapień albo cenoman, biała kreda, lub też nawet odrazu gipsy i piaskowce mioceniczne, leżą na Podolu poziomo uławicone, a jeżeli przyjęto słaby zapad ku południowo-zachodniej stronie, to tylko z tego względu, że tak formacya sylurska jak i dewońska w bardziej na zachód położonych jarach po kolei, pomimo równej wysokości położenia swego nad poziom morza, zanikają, ustępując sobie wzajemnie miejsca.

Jedyny wyjątek stanowi jurasowy wapień, który według badań ś. p. prof. Altha i prof. Łomnickiego nad Dniestrem koło Niżniowa jest 20 – 30^0 ku północy pochylony, idąc biegiem rzeki Złotej Lipy w górę aż do Jarborowa zupełnie zanika i dopiero w tej miejscowości, pomimo wyższego położenia nad poziomem

morza, ponownie się pokazuje, a jeszcze wyżej i dalej ku północy w Korzowy i Zawadowie nawet razem z dewońskim piaskowcem t. j. nad tym piaskowcem, występuje.

Wobec tych danych, że pomiędzy białą kredą a dewonem występują nadto cenoman i wapień jurasowy, nie trafia mi do przekonania przypuszczenie, że we Lwowie zaraz pod kredą otrzymamy piaskowiec dewoński i że ten piaskowiec, gdyby cała ława podolskiej starej formacyi była jednolitą, uskokami nie poprzerywaną, płytą, okaże się w otworze świdrowym we Lwowie w głębokości około 220 metrów. Przedewszystkiem o wiele prawdopodobniejszem jest, że po przebiciu opoki, której głębokość nie da się na razie ocenić i bliżej określić, otrzymamy najpierw cenoman, potem jurasowy wapień, a w głębszem dopiero następstwie starsze formacye.

Stosunek syluru, dewonu i jurasowego wapienia do pojedyńczych jarów każe mi na pewno twierdzić, że jakkolwiek przeważa nachylenie poziome, płyta podolska nie jest płytą jednolitą, lecz podzieloną uskokami, których kierunek naszkicowany jest kierunkiem jarów i rzek, płynących od północy ku południowi. Budowa stropu Podola miałaby przeto jako bezpośrednie następstwo uskoków kształt schodków, które ku zachodowi a osobliwie ku północnemu zachodowi wypełnione są potężną opoką. Wiadomo zaś, że opoka lubi dochodzić do 500 metrów (Charków) i większej nawet grubości.

Lecz przypuściwszy nawet, że budowa Podola byłaby całkowicie regularną, i że we Lwowie pod opoką natychmiastbyśmy natrafili na piaskowiec dewoński, to jeszcze będzie wątpliwem, czy z niego na pewno dostaniemy obfitą wodę, gdyż do tego potrzebny jest ten warunek, aby piaskowiec dewoński, którego całą grubość około 150—200 metrów przedewszystkiem przewiercićby trzeba, spoczywał na warstwach zupełnie nieprzepuszczalnych, w które o ile mi wiadomo sylurska formacya Podola nie jest bardzo obfitą.

Również i dla wodotrysku, gdyby pod opoką pojawiła się woda, nie ma w okolicy Lwowa odpowiednich tektonicznych warunków, albowiem najbliższe Lwowa wschodnie lub południowe ramię dewonu leży najwyżej 300 metrów, zaś wyżyna wystawy lwowskiej 327 metrów po nad poziom morza.

Tak więc szanse uzyskania wody w wielkich głębokościach w takiej ilości, aby nią można zasilać całe dzielnice miasta i aby umyślnie w tym celu wykonywane wiercenia w rozmaitych punktach

dokoła Lwowa mogły się rzeczywiście opłacić, są zdaniem mojem więcej jak wątpliwe. Mimo to głębokie wiercenie na wystawie będzie zawsze dla kraju i nauki wielkiej doniosłości. Pozwolę sobie zwrócić uwagę Panów na wschodnie skrzydło podolskiego syluru i dewonu, na których nad Donem leżą bogate pokłady węgla kamiennego i przyznać muszę otwarcie, że bogactwo z nad Donu bardzo a bardzo w tej części naszego kraju by się przydało. Wiercenie zatem powinno być do możliwie największej głębokości doprowadzone, a aby to osiągnąć powinny być usiłowania i praca nafciarzy jak najgoręciej i obfitą subwencyą poparte.

Przychodzę do drugiej części, mianowicie do zaopatrywania Lwowa w wodę sprowadzaną z najbliższych źródeł zapomocą wodociągów.

Podole austryackie i północno-wschodnia część Galicyi są bardzo obfite w źródła znakomitej, choć nieco zanadto wapiennej wody. W wielu miejscowościach Podola miałem sposobność podziwiać bogactwo źródeł osadzających olbrzymie martwice słodkowodnego wapienia. Pokładem, po którym źródła wody na Podolu spływają, jest kreda lub margiel cenomański, pokłady zaś, przez które opady atmosferyczne przechodzą i na kredzie się gromadzą, są piaski, wapienie i piaskowce mioceniczne, względnie sarmackie.

Te same warunki mamy w okolicy miasta Lwowa. Pp. prof. Łomnicki i nadinżynier Wydziału krajowego Sikorski byli łaskawi zwrócić moją uwagę na niektóre obfite źródła wody występujące na zachód od Lwowa w okolicy Janowa i Gródka, któreby uchwycone wodociągiem, mogły dostarczyć miastu znaczniejszą ilość zdrowej wody. Tym też źródłom okolicy Lwowa należy poświęcić więcej pracy i badań. Są one bardzo liczne, ale też i różnie obfite. Zależy to od czysto miejscowych warunków lub wzniesienia się kredy, od grubości przepuszczających pokładów, od ilości opadów i wielkości obszarów zalesionych. Sądzę, że nie będzie zbyt trudnem wskazać takie bliżej Lwowa znajdujące się miejsca, w których jakkolwiek dotąd nieznane są większe ilości wody z powodu większego zagłębienia się kredy, przez dowiercenie się do pokładu opoki możnaby uzyskać taką wodę, której sprowadzenie do Lwowa by się opłaciło. Plac wystawy tych warunków nie posiada. Być może wreszcie, że wystarczy, aby znane w okolicy Lwowa ze swej obfitości źródła uchwycić i rurociągiem przeprowadzić do miasta.

W pomyślny skutek tej obecnie w stadyum badań się znajdującej pracy z całą stanowczością wierzę.

Kończąc pozwalam sobie postawić następujące wnioski, które sekcya geologiczna po przeprowadzonej dyskusyi uchwalić raczy:

Sekcya geologiczna VII. zjazdu lekarzy i przyrodników polskich we Lwowie w r. 1894.

1. w uznaniu wielkich korzyści, jakie wiercenie głębokie na wystawie we Lwowie nauce i krajowi przynieść może, jest tego przekonania, że to wiercenie powinno być do możliwie wielkiej głębokości doprowadzone i przez rząd, kraj oraz miasto, odpowiednią subwencyą nadal poparte.

2. uchwala złożyć krajowemu Towarzystwu naftowemu na na ręce Jego Prezesa p. A. Gorayskiego podziękowanie za podjęcie i przeprowadzenie wiercenia na wystawie.

4. Dr. Józef Siemiradzki: **„O trzeciorzędnych pokładach Ameryki południowej“.**

Wiek nader rozpowszechnionych w Ameryce południowej utworów trzeciorzędowych, dotychczas należycie wyjaśnionym nie został; podczas gdy z jednej strony geologowie amerykańscy usiłują dowieść ich względnej starożytności, zaliczając najstarsze warstwy z Santa Cruz do eocenu, a t. z. formacyę Pampasową do pliocenu — Burmeister, a wraz z nim kilku geologów Europejskiej szkoły przesuwają o kilka pięter ogólną klasyfikacyę Trzeciorzędu południowo-amerykańskiego.

Na całym obszarze Argentyny brak jakichkolwiek większych dyslokacyj, młodszych od okresu paleozoicznego, z wyjątkiem jedynie najbliższego sąsiedztwa Andów, a utwory trzeciorzędne są nader słabo od Kordyljerów ku wybrzeżom Atlantyku nachylone — tak słabo, iż jedynie w przekrojach kilkumilowej rozciągłości pochylenie takowych dostrzegać się daje.

Odróżnić pośród nich można dwie odrębne grupy: starsza z nich tworzy górotwory płaskowyżu, noszącego miano Pampa-Central, wzniesionego w pobliżu Andów o 800, w pobliżu zaś Atlantyckiego wybrzeża o 300 metrów, a złożone z piaskowców i zlepieńców bez śladu jakichkolwiek skamielin, przechodzące miejscami w martwice wapienne (Tosca), ku górze równorzędne co do wieku z ławicami żwirów i otoczaków skał krystalicznych lokalnego pochodzenia, pokrywających całą wyniosłość Patagońską,

które otrzymały w nauce miano żwirów Patagońskich (Cascajo Patagonico).

Piaskowce wyż wspomniane są w dolnej swej części czerwone, w górnej zaś białe, uległy w pobliżu Kordyljery znacznym dyslokacyom oraz przeobrażeniom pod wpływem najmłodszych procesów górotwórczych, oraz zetknięcia ze skałami wybuchowemi, jak Andezyty, Bazalty etc. Widzieć można wyborne ich przekroje na pozbawionych roślinności pionowych urwiskach, okalających doliny rzek Rio Negro i Colorado, od chwili wejścia takowych w regjon Pampy Centralnej aż do podnóża Andów.

Na granicy czerwonego i białego piaskowca, a więc w środkowej części formacyi, w pobliżu fortu Roca nad Rio Negro znaleziono skamieniałą florę drzewną, wskazującą na wiek Oligoceński. Stąd wiek górnego ogniwa piaskowców (p. białe), prawdopodobnie słodkowodnych, tworzącego pod kilkumetrową powłoką żwirowisk patagońskich całą wyżynę Pampy Centralnej w prow. Buenos Ayres, San Luis i Mendoza — uznać należy co najmniej za górno-oligoceński lub mioceński.

W samej rzeczy najstarsze warstwy patagońskiej wyżyny na wybrzeżu Atlantyckiem w okolicy Santa Cruz odsłonięte, które ze względu na brak dyslokacyj i prawidłowe następstwo warstw w kierunku od zachodu ku wschodowi za najmłodsze ogniwo pierwszej (starszej) seryi uważać należy, zalicza Ameghino i inni geologowie pd. amerykańscy do eocenu, podczas gdy warstwy te zawierają, znajdujące się w moim zbiorze, a pochodzące bezpośrednio z oryginalnej kolekcyi Ameghina w muzeum La Plata, formy czysto mioceńskie, jeżeli nie całkowicie identyczne, to nadzwyczaj zbliżone do najtypowszych skamielin mioceńskich Europy.

Okazy te, które pp. przedkładam, zawierają pomiędzy innemi: Scutella subrotundata, Venus Haidinge i Hörn., Arca aff. Noae, Limea strigillata Brocc., Pectunculus inflatus Brocc., Arca cardiformis Bast., Turritella Turris., a więc postacie wybitnie mioceńskie.

Obok powyższych wymienić należy formy lokalne, dotychczas nie znalezione gdzieindziej. jak: Pholadomya Landbecki Phil., Venus Münsteri d' Orb., Ostrea Patgonica, Cancer patgonicus Philippi, etc.

Bardzo podobne warstwy znalazłem znacznie dalej ku Północy, w zatoce Paranagua, w pd. Brazylji, gdzie znalazłem pomiędzy innemi: Venus n. sp. aff. Münsteri, Ostrea Ferrarisi, Lucina aff. incrassata.

Drugi (młodszy) szereg pokładów trzeciorzędowych stanowią utwory, wypełniające całą nizinę La Platy i wżynające się wgłąb Pampy Centralnej z jednej, a Kordyljery Chilijskiej z drugiej strony. Obfita fauna mięczaków, znajdowana w La-Plata, Bahia-Blanca oraz na wybrzeżu Chilijskiem, odpowiada Europejskiemu Pliocenowi.

Wreszcie najmłodszy utwór, czyli t. zw. form. Pampasowa, zaliczana do Pliocenu przez geologów pd.-amerykańskich, słynna z obfitej fauny ssawców kopalnych: Mylodontów, Megatheriów etc. zarówno fauną swoją jak warunkami stratygraficznymi odpowiada w zupełności europejskiemu Lössowi, i tak samo, jak tamten, jest w części dyluwjalnym namułem z La Platy, w części zaś utworem eolicznym, z tegoż namuliska w rozmaitych okresach, aż do dni naszych włącznie, przez stepowe wiatry wytworzonym.

Powyższe spostrzeżenia potwierdzają w zupełności zwalczane uporczywie przez geologów argentyńskich poglądy najlepszego znawcy stosunków pd.-amerykańskich — ś. p. prof. Burmeistera.

Prace
przedłożone na posiedzeniach sekcyi zoologicznej VII. Zjazdu lekarzy i przyrodników polskich we Lwowie.

O budowie zębów u zwierząt ssących.

Przez

Dr. B. Dybowskiego.

Z odczytu, mianego na Zjeździe przyrodników i lekarzy polskich we Lwowie 1894 roku, podaję tutaj tylko wstęp i krótkie streszczenie głównych rezultatów badań moich, uskutecznionych dotąd na polu odontologii.

Wstęp.

Forma zębów zwierząt ssących, ich sposób rozmieszczenia i obsadzenia w szczękach, ich ilość i wzajemny do siebie stosunek, słowem wszystkie właściwości uzębienia zwierząt rzeczonych, już bardzo wcześnie, bo w zaraniu wiedzy zoologicznej, uznane zostało za środek pomocniczy, niezmiernie ważny, dla celów systematyki naukowej. W nowszych czasach badania filogenetyczne podniosły jeszcze więcej znaczenie odontologii, gdy na faktach, przez nią podanych, starano się raz po raz oprzeć gmach naukowy, poświęcony historyi rodowego rozwoju zwierząt ssących. Idąc w tym kierunku, urosło powoli i okrzepło przekonanie o wysokiem znaczeniu odontologii dla nauk zoologicznych; badając jednak z bliska ten

przedmiot, możemy łatwo spostrzedz, że przekonania, o których mowa, ugruntowane zostały raczej na wierze w możność osiągnięcia przy pomocy odontologii ważnych rezultatów na polu filogenii, nie zaś oparte były na faktach sprawdzonych, dobrze pojętych i uzasadnionych. Dlatego też w obecnej chwili przeczuwamy raczej intuicyjnie, nie zaś wiemy, na przykładach to, co nam dać obiecuje odontologia, bo przecie usługi, jakich po niej oczekiwać możemy, wtedy tylko należycie ocenić potrafimy, gdy ją samą gruntownie zbadamy, a do tego mamy jeszcze przed sobą drogę daleką, skoro zważymy, że nawet podstawa tej wiedzy, mianowicie nauka o budowie zębów i o ich rozwoju rodowym nie są dotąd dostatecznie poznane, co więcej, właśnie tutaj na polu filogenii i anatomii zębów krzyżują się dotąd najbardziej sprzeczne zdania, tak, że o jakiejkolwiek zgodzie w poglądach mowy być jeszcze nie może, a jednak bez takiej zgody dalszy postęp niemożebny, trudno bowiem przypuścić, ażeby miano kroczyć pomyślnie tam, gdzie nawet kierunku drogi nie znamy. Dla unaocznienia choć w części stanu rzeczy, panującego dzisiaj w dziedzinie odontologii, przytoczę przykłady następujące:

Jedni naturaliści uważają ząb wielowierzchołkowy czyli wielosęczkowy (Dens multituberculafis) za typ pierwotny zębów trzonowych u zwierząt ssących, drudzy przeciwnie mienią typem pierwotnym ząb jednowierzchołkowy (Dens unituberculaґis); każdy z tych dwóch sprzecznych poglądów ma za podstawę inną teoryę o budowie i filogenii zębów, na mocy których to, co dla jednych jest punktem wyjścia przy rozwoju zęba, jest dla drugich punktem krańcowym, czyli to, co ma być początkiem dla jednych, musi być końcem dla drugich.

Zuckerkandl twierdzi, że zęby trzystożkowe górne u człowieka i czterostożkowe dolne wytworzyły się z cztero- i pięciostożkowych, a to wskutek redukcyi czyli zanikania jednego stożka korony zębowej. Cope przeciwnie uważa zęby trzystożkowe człowieka, jako znak zwrotu atawistycznego do formy zębów przodków człowieka.

Nie przeczę, że nauka o zębach może odegrać w przyszłości rolę ważną przy badaniach nad filogenią zwierząt kręgowych, wyznać jednak muszę, że rola jej w obecnej dobie jest bardzo podrzędną i niczem nie usprawiedliwia złudnego przekonania wielu powag naukowych o wysokiem jej na dziś znaczeniu.

Uważam tedy każdą pracę za przedwczesną, która ma na celu w chwili obecnej kreślić rodowód zwierząt ssących na pod-

stawie tego, co dziś wiemy o zębach, natomiast sądziłbym, że najbliższym obowiązkiem odontologii byłoby wyjaśnić w należyty sposób budowę i filogenię zębów, zaś pierwszym krokiem na tej drodze jest powzięcie stanowczej decyzyi odnośnie do niezmiernie doniosłych zagadnień, od załatwienia których w tym lub owym kierunku, zależeć musi konieczniej mniej lub więcej pomyślny rozwój badań filogenetycznych, osnutych na podstawie odontologii.

Zagadnienia, o których mowa, podaję w formie dwóch następujących pytań:

1. Która z dwóch nauk biologicznych, powołanych do wyjaśnienia i poznania budowy zębów i odtworzenia ich filogenii, ma nam służyć przy dalszych badaniach za główną przewodniczkę: czy anatomia porównawcza, czy też ontogenia?

2 Której z licznych teoryi o budowie zębów zwierząt ssących mamy oddać pierwszeństwo, na której mianowicie oprzeć się mamy przy dalszych poszukiwaniach naszych

Na te dwa pytania postaram się dać odpowiedź stanowczą.

Ad. 1. Po wykazaniu tego wszystkiego, co wniosły do skarbnicy wiedzy z jednej strony porównawcza odontologia, z drugiej ontogenia, przychodzimy do przekonania, że ta ostatnia w dziedzinie odontologii żadnej nam usługi dotąd nie oddała, że przeciwnie teorye, które na podstawie embryologii osnute zostały, a mianowicie teorya o pojedyńczej budowie zębów siecznych i kłów, teorya o tożsamości »pentaconidu« przedniego i tylnego, teorya o homologii ścianki zewnętrznej korony zębów dolnych, ze ścianką zewnętrzną korony zębów górnych, etc., przyczyniły się w znacznej mierze do zamącenia pojęć o budowie zębów. Otóż w celu uniknienia na przyszłość złych skutków zbytniej i niczem nie usprawiedliwionej ufności do rezultatów badań embryologicznych, musimy ontogenię usunąć na plan drugi, a oprzeć się głównie na porównawczej anatomii.

Ad. 2. Wybierając z szeregu teoryi o powstawaniu i wytwarzaniu się zębów zwierząt ssących, musimy oddać pierwszeństwo tej z nich, która nam potrafi objaśnić najdokładniej fakty, poznane przy pomocy porównawczej odontologii. Za taką uważam teoryę o wielosęczkowej budowie wszystkich zębów pierwotnych, tak siecznych jak kłów i trzonowych u zwierząt ssących. Natomiast teorye, które mają za podstawę jednosęczkową budowę zębów pierwotnych wszystkich lub jednosęczkową budowę kłów i zębów siecznych, uważam jako wręcz szkodliwe dla wszelkich badań porównawczych.

Co do budowy zębów u człowieka i w ogóle u zwierząt ssących, to główne rezultaty badań moich dadzą się streścić jak następuje:

1. Wszystkie zęby, tak sieczne jak i kły, jak zęby przedtrzonowe i trzonowe są złożone z jednakiej ilości elementów odontologicznych. (Elementami odontologicznymi nazywam hypotetyczne ząbki pierwotne, z połączenia których przypuszczamy, że powstały zęby zwierząt ssących).

2. Ząbki pierwotne przy łączeniu się ze sobą wytworzyły kilka kategoryi skupień, z których najważniejsze wymieniam: *a)* półjarzma (ścianki i łuki jarzmowe Rütimeyera), *b)* jarzma czyli płaty (Zygi, seu lobi) i *c)* połączenia różnorodne półjarzem i jarzem pomiędzy sobą.

3. W skład każdego zęba u przeważnej części zwierząt ssących weszły cztery jarzma: pierwsze, drugie, trzecie i czwarte; w skład każdego jarzma weszły dwa półjarzma: zewnętrzne i wewnętrzne. Wyjątkowo mamy do czynienia z większą ilością jarzem.

4 Zewnętrzna ścianka korony zębów górnych odpowiada wewnętrznej ściance korony zębów dolnych, przyczem ścianka przednia odpowiada ściance przedniej, a tylna tylnej

5. W zębach trzonowych górnych jarzmo pierwsze i czwarte są zwykle wtłoczone pomiędzy półjarzma dwóch jarzem środkowych, czyli pomiędzy półjarzma drugiego i trzeciego jarzma.

6. W zębach trzonowych górnych sęczki, uwidocznione na koronie zębów, są zwykle ustawione w trzy szeregi podłużne, czyli w dwa szeregi poprzeczne.

7. W zębach trzonowych dolnych, jarzmo pierwsze i czwarte zwykle nie są wtłoczone pomiędzy półjarzma dwóch jarzem środkowych.

8. W zębach trzonowych dolnych sęczki uwidocznione na koronie zębów są zwykle ustawioue w dwa szeregi podłużne, a w trzy, albo cztery poprzeczne.

9. Stożki czyli sęczki (Tubercula), które występują na koronie zębów, nie są częściami zęba jednowartościowemi, przeciwnie są to części różnowartościowe; znaczenie danych stożków zębowych musi być dla każdego zęba z osobna określone przy pomocy porównawczej odontologii. Porownywanie tedy pierwszego n. p. sęczka zewnętrznego zębów górnych z pierwszym sęczkiem zewnętrznym zębów dolnych jest nieumiejętnem, zdradzającem nieświadomość budowy zębów.

10. Przeprowadzenie homologii pomiędzy sęczkami jednego zęba, albo pomiędzy sęczkami rozmaitych zębów szczęki górnej i dolnej, nie da się uskutecznić na podstawie sęczków, uwydatnionych na koronie zębów. Ażeby módz wykazać homologię rzeczywistą, trzeba znać dokładnie odontologię porównawczą, stąd też homologizowanie n. p. »protoconusa« z »protoconidem« etc. jest czynnością nie naukową.

11. W zębach siecznych przeważnie są wykształcone półjarzma zewnętrzne, natomiast półjarzma wewnętrzne są zwykle szczątkowe, wierzchołki tych ostatnich nie sięgają do poziomu wierzchołków półjarzem zewnętrznych.

12. W kłach spójność jarzem połączonych ze sobą, dosięgła swego zenitu, połączenie tu jest tak ścisłe, że tylko w wyjątkowych wypadkach dają się jeszcze poznać części składowe.

13. Wypadki, gdzie mamy do czynienia z zębami nadliczbowymi n. p. z podwójnem uzębieniem szczęk etc., świadczą najwymowniej przeciwko teoryi, według której przyjmuje się zwykle dwie dentycye u zwierząt ssących, dentycyę zębów tak zwanych mlecznych i dentycyę stałą.

14. Przy każdem zębie czynnym w szczękach zwierząt ssących znajduje się w stanie szczątkowym pewna ilość zalążków, jako pozostałość po tych zębach, które stopniowo ustąpić musiały z szeregu, jako zbyteczne; te zalążki mogą przy warunkach sprzyjających ich rozwojowi albo zająć miejsce zębów czynnych, albo stanąć obok nich, bądź w szeregu, bądź po za szeregiem.

15. Teorya Prof. Kückenthala, mająca na celu objaśnić powody rzekomej różnicy, zachodzącej pomiędzy zębami siecznymi, kłami i zębami przedtrzonowymi z jednej strony, a zębami trzonowymi z drugiej, jest zupełnie chybioną; przypuszczenie, że w zębach trzonowych mamy do czynienia ze zrosłymi zalążkami dwóch dentycyi, wtedy, gdy zęby przedtrzonowe, kły i zęby sieczne powstają z zalążków jednej dentycyi, niema żadnych podstaw.

16. Teorya embryologów, przy pomocy której starają się oni wytłómaczyć obecność znacznej ilości zębów w szczękach u Walów (Denticete), jest zbyteczna, ilość bowiem zalążków zębowych, które mieszczą się w stanie szczątkowym, przy każdym zębie czynnym aż nadto wystarcza, ażeby objaśnić ową ilość; rozpadanie się więc każdego zęba Walów na dwa zęby, mające należeć do dwóch dentycyi, jest czystą grą wyobraźni.

17. Teorya o wielosęczkowej budowie zębów pierwotnych u zwierząt ssących powstać mogła tylko na gruncie badań porównawczo-odontologicznych, ale żadną miarą nie na gruncie badań embryologicznych, stąd przywłaszczenie tej teoryi przez embryologów jest zupełnie niesłuszne.

18. Podział zwierząt ssących na takie, które mają dwie dentycye (Diphyodonta) i takie, które mają jedną dentycyą (Monophyodonta), powstał głównie na podstawie zbyt jednostronnych badań odontologicznych, mających na oku uzębienie człowieka; podział taki jest niewłaściwy, w rzeczywistości mamy do czynienia tylko z jedną dentycyą w uzębieniu zwierząt ssących.

Sprawozdanie

z posiedzeń sekcyi fizyki i matematyki

VII. Zjazdu lekarzy i przyrodników polskich we Lwowie.

I. Posiedzenie dnia 23. lipca 1894.

Gospodarz sekcyi Prof. Dr. Fabian zagaja posiedzenie i proponuje następujące ukonstytuowanie się:

Przewodniczący: I. dnia P. Władysław Gosiewski z Warszawy; II. dnia P. Stanisław Kramsztyk z Warszawy; III. dnia P. Prof. August Witkowski z Krakowa.

Sekretarz sekcyi na wszystkie posiedzenia Dr. Leon Kłecki z Krakowa.

Propozycyą przyjęto przez aklamacyą, poczem p. Gosiewski obejmuje przewodnictwo.

1. P. Dikstein z Warszawy wygłasza odczyt „O liczbach e i π“. W dyskusyi zabierają głos Prof. Puzyna i prelegent.

2. Prof Witkowski w imieniu swojem i prof. Olszewskiego, przedstawia pracę „O optycznych własnościach tlenu ciekłego“. W dyskusyi zabierają głos pp. Fabian, Kramsztyk i Zakrzewski.

3. Docent politechniki Dr. Żórawski wygłasza odczyt „O odkształceniach powierzchni, które nie zmieniają linii wskazujących“. W dyskusyi zabierają głos pp. Dikstein i Gosiewski

II. Posiedzenie dnia 24. lipca 1894 (przed południem)

Przewodniczy p. Kramsztyk.

1. P. Dikstein przedkłada próbny odczyt wydawnictwa: „Bibliografia matematyczna polska XIX. stulecia“.

W dyskusyi zabierają głos pp. Fabian, Gosiewski, Kramsztyk, Puzyna i Żórawski.

2. P. Dikstein wygłasza odczyt: „Kilka słów o literaturze matematycznej polskiej w ciągu dwudziestolecia 1873—1892“. W dyskusyi zabierają głos pp. Fabian, Gosiewski, Kępiński, Kramsztyk, Puzyna i Witkowski.

3. Dr. Żórawski wygłasza odczyt: „O związku między iteracyami i szeregami odpowiadającymi im“. W dyskusyi zabierają głos pp. Kępiński i Puzyna.

4. Prof. Witkowski przedstawia w zastępstwie prof. Kreutza z Krakowa: „Nowy przyrząd do ważenia i mierzenia gęstości“. W dyskusyi zabierają głos pp. Fabian, Kramsztyk i Zakrzewski.

5. P. Gosiewski wygłasza odczyt: „Wywód elementarny reguły najmniejszych kwadratów“.

III. Posiedzenie dnia 24. lipca (po południu).

Przewodniczy p. Kramsztyk.

1. Dr. Pietrzycki z Brzeska okazuje: „Przyrząd do badania wilgoci ciał stałych za pomocą prądów galwanicznych“.

2. Prof. gimnazyum p. Petryk wygłasza odczyt: „Przegląd krytyczny prac dokonanych nad falami elektrycznemi, poczynając od odkryć Hertza“. W dyskusyi zabierają głos pp. Dikstein, Fabian i Kramsztyk.

3. Następuje dyskusya nad wnioskami sekcyi mającymi się wnieść na ogólnem zgromadzeniu Zjazdu. Wnioski te podane są w tomie I. Pamiętnika str. 52.

IV. Posiedzenie dnia 25. lipca 1894.

Przewodniczy prof. Witkowski.

1. Prof. Dr. Puzyna wygłasza odczyt: „O analitycznych wyrażeniach z liniami punktów szczególnych“. W dyskusyi zabierają głos pp. Żurawski i prelegent.

2. Dr. Leon Klecki z Krakowa wygłasza odczyt: „O podwójnem załamaniu w szkle pod wpływem sił elektrycznych“. W dyskusyi zabierają głos pp. Witkowski i Zakrzewski.

3. Prof. Witkowski wygłasza odczyt: „O termodynamicznych własnościach powietrza“.

4. Dr. Kępiński z Krakowa wygłasza odczyt: „O formowaniu grup podstawień liniowych i odpowiadających im wieloboków za pomocą geometryi nie-Euklidesowej.

Prace czytane na posiedzeniach sekcyi fizyki i matematyki, podane są w tomie niniejszym str. 1—29.

WYDZIAŁ GOSPODARCZY

VII. Zjazdu Lekarzy i Przyrodników polskich we Lwowie

od 23. do 26. lipca 1894.

Przewodniczący:

Dr. Józef Merunowicz, Dr. Emil Habdank Dunikowski.

Sekretarze:

Dr. Józef Siemiradzki, Dr. Edward Mukowicz.

Gospodarze sekcyj lekarskich:

1. Sekcya medycyny teoretycznej: Prof. Dr. Kadyj.
2. „ hygieny i medycyny sądowej: Dr. Opolski.
3. „ medycyny wewnętrznej: Dr. Widman.
4. „ chirurgii: Dr. Ziembicki.
5. „ ginekologii i położnictwa: Dr. Bylicki.
6. „ okulistyki: Dr. Machek.
7. „ weterynaryi: Prof. Dr. Królikowski.
8. „ chorób skórnych i wenerycznych: Dr. Rożański.

Gospodarze sekcyj przyrodniczych:

9. Sekcya chemii i farmacyi: Prof. Pawlewski i Dr. Rucker.
10. „ fizyki i matematyki: Prof. Dr. Fabian.
11. „ mineralogii, geologii i geografii fizycznej: Prof. Dr. Dunikowski.
12. „ zoologii i anatomii porównawczej: Prof. Łomnicki.
13. „ botaniki: Prof. Ciesielski.
14. „ psychologii: Prof. Dr. Raciborski.

LISTA CZŁONKÓW.

Dr. Ambrożewicz Bolesław

Dr Balicki Stanisław (Genewa)
Pani Balicka-Iwanowska (Genewa)
Dr. Bałłaban Teodor (Lwów)
Prof. Dr. Bandrowski Ernest (Kraków)
Prof. Dr. Baranowski Ignacy (Warszawa)
Pani Baranowska Elżbieta
Pani Baranowska Marya
Dr. Barącz Roman (Lwów)
Pani Barączowa Marya
Dr. Bardach Dawid
Dr. Bartkowski
Dr. Beck Adolf (Kraków)
Dr. Benni Karol (Warszawa)
Dr. M. Berger (Zbaraż)
Dr. Berezowski Kazimierz (Lwów)
Dr. Bielecki Ignacy (Rymanów)
Pani Bielecka
Dr. Bieńkowski Bogumił
Dr. Bikeles Gustaw (Lwów)
Dr. Birkenmajer Ludwik (Kraków)
Dr. Bocheński (Królestwo Polskie)
Dr. L. Bondy (Łódź)
Dr. Borysiewicz Wiktor (Bolechów)
Dr. Bracen Stanisław
Dr. Braun (Warszawa)
Dr. Bronowski Szczęsny (Warszawa)
Dr. Brökere Bolesław
Dr. Browicz Tadeusz, prof. (Kraków)
Dr. Brumer
Dr. Bryndza (Kalisz)
Dr. Byliński (Czortków)
Dr. Bujwid Odo (Kraków)
Dr. Bylicki Władysław (Lwów)

Dr. Chełchowski Stanisław (Płock)
Dr. Chrząszczewski Wojciech (Sambor)
Dr. Ciepielowski (Turka)
Dr. Ciesielski Teofil, prof. (Lwów)
Dr. Cybulski Napoleon, prof. (Kraków)
Pani Cybulska Julia
Dr. Czapliński Stanisław (Nowy Sącz)
Dr. Czarkowski Ludwik
Dr. Czarnecki Julian (Stryj)
Dr. Czyżewicz Adam, prof. (Lwów)

Dr. Danielski Jan (Gródek)
Dr. Dankiewicz Bronisław (Kępne)
Dr. Dawidowicz Emil
Pani Dawidowiczowa Jadwiga
Dr. Dębowski Tadeusz (Warszawa)
Dr. Dębiński Teodor (Poznań)
P. Dikstein (Warszawa)
Dr. Długołęcki Ferdynand (Kęty)
Dr. Domański (Czeczelnik, Rosya)
Dr. Dmochowski (Warszawa)
Dr. Dolnicki Cyryl (Gliniany)

Dr. Drobnik Tomasz (Poznań)
Dr. Dunikowski-Habdank Emil, prof. (Lwów)
Dr. Dunin (Warszawa)
Dr. Dumański Stanisław, prof.
Dr Dybowski Benedykt, prof. (Lwów)
Hr. Dzieduszycki Włodzimierz (Lwów)
Dr. Dziembowski (Szamotuły)

Dr. Edelheit Zygmunt (Lisko)
Dr. Eisenberg Seweryn (Kraków)
Ehrbar Antoni, mag. farm. (Lwów)
Dr. Eliasz (Zakopane)
Dr. Elektorowicz Emil (Lwów)
Dr. Estreicher Tadeusz (Kraków)

Dr. Fabian Oskar, prof. (Lwów)
Dr. Fajans Ignacy (Warszawa)
Dr. Farchalski Józef (Zator)
Dr. Fechter Tadeusz (Lwów)
Dr. Feuerstein Izydor (Lwów)
Dr. Festenburg-Gérard Edward (Lwów)
Dr. Finger Ernest (Wiedeń)
Dr. Florkiewicz Władysław (Zakopane)
Dr. Fryde Henryk (Będzin)

Dr. Galeszewicz Antoni (Warszawa)
Dr. Gabryszewski Antoni (Kraków)
Dr. Galant (Zagórze)
Dr. Gale Adolf (Łódź)
Dr. Galmiński (Stanisławów)
Dr. Gawlik senior (Sucha)
Dr. Gawlik, junior (Sucha)
Dr. Garbowski Józef (Warszawa)
Dr. Gąsiorek Franciszek (Dubiecko)
Dr. Gęślak Jan (Zebrzydów)
Dr. Gidlewski Maryan
Dr Gluziński Antoni, prof. (Kraków)
Dr. Głowiński (Bóbrka)
Dr. Godlewski Nepomucen (Warszawa)
Dr. Golz Adolf (Łódź)
Dr. Golz Zygmunt (Łódź)
Gosiewski Władysław (Warszawa)
Dr. Gostyński Józef (Lwów)
Dr. Grabowski Łucyan, assystent obserwatoryum (Kraków)
Dr. Grochowski Mieczysław (Lwów)
Gruszczyński Władysław, magister farmacyi
Dr. Grzybowski Józef
Dr. Grucka Józef (Krakowiec)
Dr. Guliński (Warszawa)
Dr. Guranowski (Warszawa)

Dr Handelsmann Bronisław (Łódź)
T. Hammermann, weterynarz (Kołomyja)
Dr. Helmann Dawid (Lwów)
Dr. Hizmer (Jasło)
Dr. Hłasko Bernard (Wilno)
Dr. Hordyński Andrzej (Jaworów)
Dr. Horn Franciszek (Wiedeń)
Dr. Hoszard Franciszek (Lwów)
Dr. Husarski Stanisław

Dr. Idziński (Żywiec)
Ihnatowicz Jan (Lwów)
Dr. Iwański Karol (Przemyśl)

Dr. Jabłoński Antoni (Kraków)
Dr. Jana Stanisław (Lwów)
Dr. Janda Franciszek (Lwów)
Dr. Janowski Ignacy (Drohobycz)
Dr. Jakubowski Maciej, prof.
Dr. Jaroszyński Witołd
Dr Jarmutowski Artur (Gärbersdorf)
Dr. Jasiński Władysław (Lwów)
Dr. Jastrzębski Aleksander (Kraków)
Dr. Jawniszko Albert (Wilno)
Dr. Jaworowski Aleksander (Lublin)
Dr. Jendel Teodor (Lwów)
Dr. Jerzykowski (Poznań)
Dr. Jodłowski Jan (Rymanów)
Prof. Dr. Jordan Henryk (Kraków)

Prof. Dr. Kadyi Henryk (Lwów)
Dr. Kader Bronisław

Dr. Kamocki Walenty
Dr. Karchezy Eugeniusz
Dr. Kępiński Stanisław (Kraków)
Dr. Kisielewski Józef (Zakliczyn)
Dr. Klecki Karol (Kraków)
Dr. Klein Leon (Chrzanów)
Dr. Kluczycki Witołd (Mędrzechów)
Dr. Kłosowski Zdzisław
Dr. Knichynicki Klemens (Jaworów)
Pani Knihyniecka Helena
Dr. Knihowiecki Bolesław (Łódź)
Dr. Kohlberger Władysław (Jasło)
Dr. Koncewicz Jan (Przeworsk)
Dr. Konkolnik Jerzy (Stanisławów)
Dr. Kontkiewicz Stanisław (Dąbrowa)
Prof. Dr. Korczyński Edward (Kraków)
Dr. Kosterkiewicz Franciszek (Nowy Sącz)
Dr. Kowalski Henryk (Tarnów)
Dr. Kozierowski Eugeniusz (Lwów)
Dr. Kozłowski Bronisław
Krajewski Alfred, aptekarz (Królestwo polskie)
Kramsztyk Stanisław (Warszawa)
Kramsztyk Julian (Warszawa)
Dr. Kramsztyk Zygmunt (Warszawa)
Pani Kramsztyk Helena
Dr. Krassowski Stanisław (Lwów)
Prof. Dr. Kretowicz Paweł (Lwów)
Dr. Krobicki Tadeusz (Lwów)
Dr. Krokiewicz Antoni (Lwów)
Prof. Dr. Królikowski Stanisław
Dr. Kryński Leon (Kraków)
Dr. Krzyżanowski Kalikst (Lwów)
Dr. Krzyżogórski (Września)
Pani Krzyżogórska
Kruzenstern Karol (Lwów)
Dr. Kubicki Józef (Lwów)
Dr. Kurz Stanisław (Warszawa)
Pani Kurz Aniela
Dr. Kwaśnicki August (Kraków)
Dr. Kwiatkowski-Jaxa Stanisław (Wilno)

Prof. Dr. Lachowicz Bronisław (Lwów)
Dr. Lateiner Emil (Lwów)
Pani Leteinerowa Anna
Dr. Lech Stanisław
Dr. Leszczyński Leopold (Warszawa)
Dr. Lic Feliks (Zabłotów)
Dr. Lic Henryk (Brzozów)
Panii Lic Stefania
Dr. Likowski Wojciech (Poznań)
Dr. Link Ignacy (Lwów)
Dr. Lisiński Ludwik (Rawa)
Pani Lisińska Julia
Dr. Lisowski (Czeczelnik, Rosya)
Dr. Lisowski Maryan (Lwów)
Dr. Lubieniecki Wiktor (Kijów)
Dr. Ludwig Stanisław (Wiedeń)

Dr. Łagodziński Kazimierz (Genewa)
Dr. Łepkowski Wincenty
Prof. Łomnicki Maryan (Lwów)
Dr. Łopacki Ludwik (Lwów)
Dr. Łubieński Polikarp

Dr. Mach (Kańczuga)
Dr. Machek Emanuel (Lwów)
Dr. Madejski Bolesław (Lwów)
Dr. Madejski Józef (Przemyśl)
Dr. Mahl Jakób (Lwów)
Dr. Majewski Adam (Lwów)
Dr. Maliszewski Hieronim (Kulparków)
Marko Dymitr, weterynarz (Biała)
Dr. Marks
Dr. Mars Antoni (Kraków)
Pani Maszkowska Antonina
Dr. Mayer Józef (Gródek)
Dr. Mazurek Paweł
Dr. Mazurkiewicz Dyonizy (Krosno)
Pani Mazurkiewiczowa Marya
Dr. Mehrer Henryk (Lwów)
Dr. Merunowicz Józef (Lwów)
Pani Merunowiczowa Antonina
Dr. Michelis Alfred (Chełm)

Dr. Misiołek Bronisław (Pilzno)
Dr. Mukowicz Edward (Lwów)

Dr. Natanson Józef (Warszawa)
Dr. Natanson Władysław (Kraków)
Nawratil Arnulf (Lwów)
Dr. Nazarkiewicz Ludwik
Dr. Neugebauer Franciszek (Warszawa)
Dr. Neusser Gustaw (Kulparków)
Prof. Niedźwiedzki Julian (Lwów)
Dr. Niemczyk Stanisław (Lwów)
Dr. Niemczynowski Tadeusz (Lwów)
Dr. Niementowski Stefan
Prof. Dr. Niemiłowicz Władysław (Lwów)
Dr. Niewiadomski Gerwazy
Dr. Nowak Jan (Kalisz)
Dr. Nowicki-Siła Julian (Moskwa)
Dr. Nusbaum Henryk (Warszawa)
Dr. Nusbaum Józef (Lwów)
Dr. Nycz Henryk (Nowy Sącz)
Dr. Nycz Stanisław (Jasło)
Dr. Nycz Wincenty (Biała)

Prof. Dr. Obaliński Alfred (Kraków)
Dr. Obtułowicz Ferdynand (Lwów)
Dr. Ochnicz Michał (Chrzanów)
Dr. Olszewski Stanisław (Jasło)
Dr. Opolski Wiktor (Lwów)
Dr. Orłowski Wacław (Warszawa)
Dr. Orski Jan (Jaworów)
Dr. Ostafiński Stanisław (Warszawa)
Dr. Ożarowski Stanisław (Uhnów)

Dr. Pajączkowski Włodzimierz
Dr. Palmirski Aleksander (Warszawa)
Prof. Dr. Pareński Stanisław (Kraków)
Dr. Paszkowski Stanisław (Kraków)
Dr. Paulo Aleksander (Brzeżany)
Prof. Pawlewski Bronisław (Lwów)
Dr. Pawlicki Tadeusz (Żabie)
Dr. Pawlikowski Antoni (Lwów)
Dr. Pawłoski Maksymilian
Prof. Petryk Józefat (Lwów)
Piepes Jakób, aptekarz (Lwów)
Dr. Pisek Wilhelm (Lwów)
Dr. Pietrzycki Antoni (Brzesko)
Dr. Pietroszyński Józef (Warszawa)
Dr. Piotrowski Edward (Kraków)
Dr. Piotrowski Gustaw (Lwów)
Dr. Pluciński
Dr. Poczobut Józef (Łuck)
Dr. Pordes Mayer (Sądowa Wisznia)
Prof. Dr. Prus Jan (Lwów)
Prof. Dr. Puzyna Józef (Lwów)

Prof. Dr. Raciborski Aleksander (Lwów)
Dr. Raczyński Jan (Kraków)
Prof. Dr. Radziszewski Bronisław (Lwów)
Dr. Rappaport Arnold (Lwów)
Dr. Rappaport Maryan (Kraków)
Dr. Rehan Leopold
Prof. Dr. Rehman Antoni (Lwów)
Dr. Reiss Adolf (Radymno)
Dr. Reiss Władysław (Kraków)
Dr. Rosner Aleksander (Kraków)
Dr. Rosner Ignacy (Lwów)
Dr. Rostek Józef (Racibor)
Dr. Rożański Józef (Lwów)
Dr. Rucker Jan (Lwów)
Dr. Ruczka Stanisław (Niżankowice)
Dr. Rutkowski Leon (Płońsk)
Prof. Dr. Rydygier (Kraków)
Dr. Rziśnicki Oktaw (Kowno)

Dr. Sawicki Edward (Lwów)
Dr. Sawicki Eustachy (Biłgoraj)
Dr. Sawicki-Stella Jan (Lwów)
Schönnett Maksymilian, asyst. uniw. (Lwów)
Dr. Schmeidler Leon (Radymno)
Dr. Schmid Edmund (Lwów)
Dr. Schramm Hilary (Lwów)
Prof. Dr. Schramm Julian (Kraków)
Dr. Schumer Jakób (Wiedeń)
Prof. Dr. Seifmann Piotr (Lwów)
Dr. Selzer Józef (Lwów)
Dr. Seńkowski Michał
Dr. Sękowski Władysław
Dr. Serkowski Michał
Siedlecki Michał (Kraków)

Prof. Dr. Siemiradzki Józef (Lwów)
Dr. Sieradzki Włodzimierz (Lwów)
Dr. Sierpiński Konstanty (Warszawa)
Sikorski Tadeusz, inżynier
Dr. Silberstein Emil (Lwów)
Dr. Skałkowski Bronisław (Lwów)
Sklepiński Karol, aptekarz (Lwów)
Dr. Skomorowski Jan (Kraków)
Dr. Skumorzewski
Dr. Smutny Karol (Lwów)
Prof. Dr. Sobierański Wacław (Marburg)
Dr. Sobolewski Kazimierz
Dr. Sochański Józef (Lwów)
Dr. Sochanik Stanisław (Lwów)
Dr. Sokołowski Wiktor (Warszawa)
Dr. A. Sołowij (Preszburg)
Dr. Spaike Zygmunt
Dr. Sroczyński Juliusz (Kraków)
Dr. Stachewicz Teofil (Lwów)
Stankiewicz Czesław (Witebsk)
Dr. Stępiński Wacław (Warszawa)
Dr. Strojnowski Edward (Lwów)
Dr. Strumieniecki Adam (Brody)
Dr. Stupnicki Antoni (Żydaczów)
Syroczyński Leon (Lwów)
Dr. Sysak Gabryel (Kołomyja)
Dr. Szajna Józef (Żywiec)
Dr. Szerpiński
Dr. Szostkiewicz Stanisław
Dr. Sztembart Czesław
Dr. Szuman Leon (Toruń)
Dr. Szumlański Jakób
Dr. Szuwan
Dr. Szydłowski Zdzisław (Lwów)
Dr. Szymański Jakób
Dr. Szymkiewicz Kazimierz (Kraków)
Dr. Szymonowicz Władysław (Kraków)
Prof. Dr. Szyszyłowicz Ignacy (Dublany)
Prof. Ślósarski Antoni (Warszawa)
Dr. Świątkiewicz Michał (Lwów)
Ks. Świątnicki Jan (Kraków)
Dr. Świtalski Ludwik (Kraków)

Dr. Tarchlewski
Prof. Dr. Teichman Ludwik (Kraków)
Dr. Teiman Aleksander (Kraków)
Pani Teichmanowa Anna
Panna Teichmanówna Jadwiga
Dr. Tołoczko Stanisław (Mielec)
Dr. Tomaszewski (Kraków)
Dr. Trzecieniecki Kazimierz
Dr. Trzebicki Rudolf (Kraków)
Prof. Tyniecki Władysław (Lwów)
Dr. Tyrchowski Władysław (Warszawa)
Dr. Tuleja Józef

Dr. Uhma Czesław (Lwów)
Dr. Uranowicz (Brzeżany)

Prof. Dr. Wachholz Antoni (Kraków)
Dr. Walentowicz Andrzej
Dr. Watraszewicz
Dr. Wąsowicz-Dunin Mieczysław (Lwów)
Dr. Wechsler Emil (Lwów)
Dr. Wehr Wiktor (Lwów)
Dr. Weigel Józef (Lwów)
Prof. Weigel Leopold (Lwów)
Dr. Wernicki (Kraków)
Dr. Węsławski Witold (Warszawa)
Dr. Wiczkowski Józef (Lwów)
Dr. Widman Oskar (Lwów)
Dr. Wielowiejski Henryk (Lwów)
Dr. Wiktor Jan (Lwów)
Dr. Winawer
Dr. Wińcza
Wiśniewski Konstanty, aptekarz (Kraków)
Dr. Wiśniewski Ludwik (Kraków)
Prof. Dr. Witkowski August (Kraków)
Włodziemierski Walery (Lwów)
Dr. Wojciechowski August (Wieluń)
Pani Wojciechowska
Dr. Wolański Stanisław (Petersburg)

Dr. Wroczyński Czesław (Biała, Królestwo Polskie)
Dr. Wronowski Napoleon (Raguza)
Dr. Wujciszek
Dr. Wurst Adolf (Kałusz)

Dr. Zakreys Franciszek (Lwów)
Dr. Załoziecki Roman (Kraków)
Dr. Zanietowski Józef (Kraków)
Dr. Zauderer Albert (Brzeżany)
Dr. Zawałkiewicz Zdzisław
Pani Zawałkiewiczowa
Zieliński Franciszek, dentysta
Dr. Ziemacki Józef (Połtawa)
Dr. Ziembicki Grzegorz (Lwów)
Dr. Zion Oswald (Lwów)
Złotnicki Maryan (Lwów)
Prof. Znatowicz Bronisław (Warszawa)

Pani Żałowiczowa
Prof. Dr. Żórawski Kazimierz (Lwów).